JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND **440.**

MIT 34 ABBILDUNGEN.

1 9 2 4

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1924.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 440. Bandes.

	Seite
Helferich, Burckhardt, und Johanna Becker, Synthese eines Disaccharid-glucosids	1
Kögl, Fritz, und J. J. Postowsky, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. I. Mit 2 Figuren im Text	19
Freudenberg, Karl, und Hans Fikentscher, Über das 3,4-Dimethoxy-phenyl-pyrazolin aus Catechin	36
Freudenberg, Karl, und Walter Stoll, Die Isomerie C-substituierter Pyrazoline	38
Freudenberg, Karl, und Franz Blümmel, Hamameli-tannin. III	45
Nametkin, S., Isobornylan und einige seiner Derivate	60
Scheuing, Georg, und Anton Hensle, Über Stilbendiolkalium	72
Dilthey, Walther, und Elsbet Floret, Über arylierte Pyryliumverbindungen und ihre Beziehungen zu den Benzopyryliumverbindungen. XIV	89
v. Wartenberg, H., Über Osmiumtetroxyd. Mit 2 Figuren im Text	97
Eucken, A., Über die Dissoziationswärme der Sauerstoff- und Stickstoff-Molekel. Mit 1 Figur im Text	111
Hahn, Otto, Das Emanierungsvermögen feinverteilter Niederschläge als Mittel zur Prüfung von Oberflächenänderungen. Mit 8 Figuren im Text	121
Wohl, A., und A. Prill, Über Arecolon und N-Methyl-ω-amino-β-pipecolin	139
Leuchs, Hermann, und Kurt Dziengl, Über die Methylierung des Phloroglucin-dicarbonsäure-esters	149
Rosenheim, Arthur, und Fritz Lehmann, Über innerkomplexe Beryllate	153
Traube, Wilhelm, und Walter Fischer, Über die δ-Amino-α,γ-dioxy-valeriansäure	167
Bodenstein, Max, Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Hydrierung durch Platin	177
Meyer, R. J., und H. Nachod, Die Sulfate des vierwertigen Urans. Mit 1 Figur im Text	186
Volmer, M., Über die Existenz des Oxoniumperchlorats. Mit 2 Figuren im Text	200
Günther, Paul, und Gertrud Wilcke, Über eine röntgenspektroskopische Methode zur quantitativen chemischen Analyse. Mit 2 Figuren im Text	203
von Deines, Ortwin, Zur Kenntnis der Wasserstoffpersulfide	213

Digitized by Google

Seite

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Mit 2 Figuren im Text 215
Pfeiffer, Paul, Zur Kenntnis der Chinhydrone. Mit 6 Figuren im Text 241
Pfeiffer, Paul, Molekülverbindungen der aromatischen Aminoketone. Mit 6 Figuren im Text 265
Weltzien, Wilhelm, und Keizo Nakamura, Die Bestimmung des Reduktionsvermögens von Cellulosepräparaten. Mit 2 Figuren im Text 290
Vesterberg, K. Alb., Beiträge zur Chemie der Terpene, Phytosterine und Harze 305
Seide, Oskar, Über die Konstitution des α-Chinochinolons . . . 311
Ruzicka, L., Zur Frage der Umwandlung von Campher in Fenchon 322
Berichtigung 322
Sachregister 323
Autorenregister 325

Alphabetisches Autorenregister.

Becker, J. siehe Helferich.
Blümmel, F. siehe Freudenberg.
Bodenstein, M. 177.
v. Deines, O. 213.
Dilthey, W. und E. Floret 89.
Dziengl, K. siehe Leuchs.
Eucken, A. 111.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Fischer, W. siehe Traube.
Floret, E. siehe Dilthey.
Freudenberg, K. und H. Fikentscher 36.
Freudenberg, K. und W. Stoll 38.
Freudenberg, K. u. F. Blümmel 45.
Günther, P. und G. Wilcke 203.
Hahn, O. 121.
Helferich, B. und J. Becker 1.
Hensle, A. siehe Scheuing.
Kögl, F. und J. J. Postowsky 19.
Kopp, E. 215.
Lehmann, F. siehe Rosenheim.
Leuchs, H. und K. Dziengl 149.
Meyer, R. J. und H. Nachod 186.
Nachod, H. siehe Meyer.
Nakamura, K. siehe Weltzien.
Nametkin, S. 60.
Pfeiffer, P. 215. 241.
Postowsky, J. J. siehe Kögl.
Prill, A. siehe Wohl.
Rosenheim, A. und F. Lehmann 153.
Rupe, H. 215.
Ruzicka, L. 222.
Scheuing, G. und A. Hensle 72.
Seide, O. 211.
Stoll, W. siehe Freudenberg.
Traube, W. und W. Fischer 167.
Vesterberg, K. A. 305.
Volmer, M. 200.
v. Wartenberg, H. 97.
Weltzien, W. und K. Nakamura 290.
Wilcke, G. siehe Günther.
Wohl, A. und A. Prill 139.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

440. Band.

Synthese eines Disaccharid-glucosids;

von *Burckhardt Helferich* und *Johanna Becker*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 5. August 1924.)

Abgesehen von den Fermentsynthesen Bourquelots und anderer sind von rein chemischen Versuchen, einfache Zucker zu Di- oder Mehr-sacchariden aufzubauen, bisher nur wenige geglückt[1]), und noch weniger haben zu krystallisiertem einheitlichem Material geführt.[2]) Die Schwierigkeit der Synthese liegt in den mannigfachen Isomeriemöglichkeiten, die durch die große Zahl der Hydroxylgruppen, weiter durch die Möglichkeit verschiedener Sauerstoffbrücken und schließlich durch die optische Asymmetrie des Kohlenstoffatoms 1 der Monosen bedingt werden. Sind doch unter diesen Voraussetzungen allein schon 150 Disaccharide aus nur 2 Molekülen d-Glucose möglich. Und diese Zahl steigt noch auf 500, wenn man die verschiedenen denkbaren Formen der reduzierenden Disaccharide berücksichtigt.

Für einheitlich verlaufende Synthesen schien uns in erster Linie ein Material nötig, in dem durch vorübergehende Festlegung der Hydroxylgruppen bis auf eine, und durch Fixierung der Sauerstoffbrücke eine Entstehung von Isomeren — z. B. bei der Kondensation mit Acetobromglucose — möglichst vermieden wird.

Bis jetzt sind 3 Derivate der d-Glucose mit nur einem freien Hydroxyl bekannt, wenn man von den methylierten Zuckern Irvines, in denen eine Abspaltung der Methyle nicht möglich ist, absieht. Davon hat das eine, die Tetracetylglucose,

[1]) B. **23**, 3687 (1890); **42**, 2776 (1909); **35**, 3144 (1902).

[2]) Pictet, Helv. IV, 319 (1921).

Digitized by Google

auch zu Disaccharidsynthesen gedient[1]), doch ist hier infolge von Umlagerung am Kohlenstoffatom 1 die Entstehung von Isomeren möglich. Ein zweites Derivat mit nur einer freien Hydroxylgruppe, die Diacetonglucose, hat bisher zu einer Disaccharidsynthese nicht geführt.[2]) Ferner hat P. Brigl[3]) ein Triacetyl-β-methyl-d-glucosid dargestellt.

Ein weiteres Derivat der d-Glucose mit nur einer freien Hydroxylgruppe wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben. Analog der Darstellung von Äthern des Triphenylcarbinols mit Alkoholen, auch mehrwertigen[4]), gelang es mit Triphenylchlormethan in Pyridin vom α- sowohl wie vom β-Methylglucosid[5]) schön krystallisierte Äther des Triphenylcarbinols zu erhalten, in denen *eine* Hydroxylgruppe des Glucosids veräthert ist.[6]) Trotzdem in dem Glucosid mehrere Hydroxylgruppen zur Verätherung zugebote stehen, sind wir doch bei genauer Innehaltung der im Versuchsteil gegebenen Vorschriften stets zu demselben, nach seinem Verhalten einheitlichen Material gekommen. Bei Änderungen der Bedingungen sind allerdings manchmal Substanzen von gleicher Zusammensetzung, aber anderem Schmelzpunkt entstanden. Ob es sich dabei um Krystall- oder chemische Isomerie handelt, lassen wir vorläufig dahingestellt.

Vermutlich wird die *primäre* Hydroxylgruppe 6 der beiden Glucoside in Reaktion getreten sein, so daß den neuen Substanzen die Formel I entspricht. In der vorliegenden Arbeit wurde das etwas leichter zugängliche Derivat des α-Methylglucosids weiter verwandt.

I CH_2—CH(OH)—CH—CH(OH)—CH(OH)—CH.O.CH_3
$O.C(C_6H_5)_3$ —————O————— ,

II CH_2.CH(O.Bz).CH.CH(OBz).CH(OBz).CH.O.CH_3
$O.C(C_6H_5)_3$ —————O————— ,

(Bz = Benzoyl)

[1]) B. **42**, 2776 (1909).

[2]) Versuche nach der etwas abgeänderten Methode dieser Arbeit sind bei Tetracetylzuckern und bei Diacetonzuckern in Angriff genommen.

[3]) H. **122**, 262 (1922).

[4]) Helferich, Speidel, Toeldte, B. **56**, 766 (1923).

[5]) Zuerst ist die Darstellung dieser Äther von Herrn Gerhard Rosenthal im Berliner Chemischen Institut experimentell bearbeitet worden.

[6]) Derivate mit mehreren auf diese Weise verätherten Hydroxylen sollen später beschrieben werden.

Digitized by Google

III $CH_2(OH).CH(OBz).CH.CH(OBz).CH(OBz).CH.O.CH_3$,
$\quad\quad\quad

ließ die Analyse über die der angegebenen Formel entsprechende Zusammensetzung keinen Zweifel. Andererseits zeigten die Bestimmung der optischen Drehung des freien Methylzuckers und Schmelzpunkt und Drehungswert des schön krystallisierten Osazons, daß die von uns dargestellte Methyl-d-glucose wohl verschieden ist von der aus Diaceton-d-glucose durch Irvine und Scott gewonnenen Substanz gleicher Zusammensetzung.[1]) Da nach Arbeiten von Freudenberg[2]) als sicher angenommen werden darf, daß die Irvinesche Methylglucose am Hydroxyl 3 die Methylgruppe trägt, da andererseits auch unsere Methylglucose ein Osazon bildet, so bleibt für diese außer der angegebenen Formel (VI) nur noch die (etwas unwahrscheinlichere) einer 5-Methyl-d-glucose übrig. Damit schränken sich, vorausgesetzt, daß Acylwanderungen nicht stattgefunden haben, auch für Tribenzoyl-α-methylglucosid die Möglichkeiten soweit ein, daß außer der angegebenen Formel III höchstens noch die mit freiem 5-Hydroxyl in Frage kommt. Das gleiche gilt sinngemäß für das Triphenylmethyl-α-methylglucosid einerseits und, was noch wichtiger ist, für die aus dem Tribenzoyl-α-methylglucosid dargestellten Produkte andererseits.

Die ersten Versuche zur Kondensation von Tribenzoyl-α-methylglucosid mit Acetobromglucose und Silberoxyd in indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Benzol, Aceton) oder auch ohne Lösungsmittel verliefen ergebnislos. Die Schwierigkeit der Reaktion besteht z. T. darin, daß Acetobromglucose mit Silberoxyd allein zu den schon oben erwähnten Disacchariden führt[3]), daß sie andererseits mit dem bei der Reaktion stets entstehenden Wasser Tetracetylglucose liefert. Es mußte daher, wie auch bei entsprechenden Glucosidsynthesen üblich, ein großer Überschuß an Tribenzoyl-α-methylglucosid angewandt werden. Aber auch dann gelangen die Versuche erst, als Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwandt wurde. Außerdem scheint die Darstellungsweise und Form des Silberoxyds eine Rolle zu spielen.[4]) Die Synthese

[1]) Soc. **103**, 564 (1913). [2]) B. **56**, 1243 (1923).

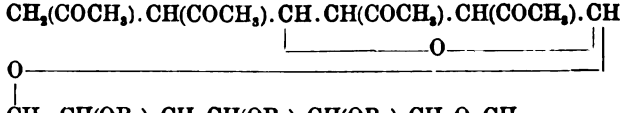
[3]) E. Fischer und Delbrück, B. **42**, 2776 (1909).

[4]) Es sind daraufhin verschiedene, bisher nicht geglückte Kondensationen von Acetobromglucose, z. B. auch mit Diacetonglucose in Angriff genommen worden.

Digitized by Google

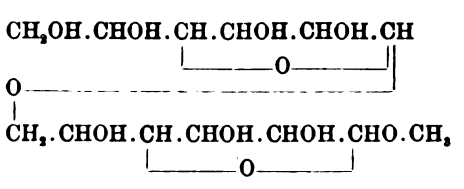
führte zu einem schön krystallisierten Tetracetyl-β-glucosido-tribenzoyl-α-methylglucosid (VII), das sich glatt in das schön krystallisierte α-Methylglucosid einer synthetischen Diglucose überführen ließ (VIII). Entsprechend dem oben Gesagten halten wir es für am wahrscheinlichsten, daß es sich um eine 6-Glucosido-glucose handelt, wenn auch vorläufig mit der Möglichkeit einer 5-Glucosido-glucose noch gerechnet werden muß.

VII



,

VIII



.

Besonders interessant ist das Verhalten der Substanz gegen Fermente. Durch Emulsin wird es gespalten (Reduktion Fehlingscher Lösung). Da das Methyl α-glucosidisch gebunden ist, entsprechend der Synthese aus α-Methylglucosid, bleibt für die durch Emulsin spaltbare Gruppe nur die Disaccharidbindung übrig. Dies entspricht auch der Tatsache, daß man mit Acetobromglucose und Silberoxyd bisher nur emulsinspaltbare β-Glucoside von Alkoholen erhalten hat. Die Richtigkeit der Strukturformel vorausgesetzt, ist das neue Glucosid voraussichtlich ein Derivat der Gentiobiose.[1])

Merkwürdig und sehr unerwartet ist das Verhalten gegen α-Glucosidase untergäriger Bierhefe. Während in Kontrollproben α-Methylglucosid praktisch quantitativ gespalten wurde, während das oben erwähnte, auf dem analogen Wege hergestellte Methyl-α-methylglucosid ebenfalls einer sehr weitgehenden Spaltung unter den gleichen Bedingungen unterlag, trat bei dem neuen Disaccharidglucosid keine Spaltung ein.

[1]) Die Beziehungen zum Amygdalin, das ja auch für ein Derivat der Gentiobiose gehalten wird, sollen erst erörtert werden, wenn die Strukturformel des neuen Glucosids sichergestellt ist.

Digitized by Google

Vielleicht gelingt diese noch mit einer anderen als der bisher verwandten Hefe.

Diese unerwartete Widerstandsfähigkeit eines Derivates vom α-Methyl-glucosid gegen α-Glucosidase veranlaßte uns, einen entsprechenden Versuch mit einem ähnlich gebauten Körper, dem β-Methylmaltosid, zu wiederholen, der vor vielen Jahren allerdings mit nur sehr wenig und nicht ganz reiner Substanz ausgeführt ist[1]):

Herr Wiegand stellte das Methylmaltosid in größerer Menge und in reiner, schön krystallisierter Form her. Es unterscheidet sich in seinem Bau von dem neuen Disaccharidglucosid dieser Arbeit — falls dessen Strukturformel den Annahmen entspricht — wahrscheinlich nur durch die Konfiguration an den beiden Aldehyd-Kohlenstoffatomen: Das Methyl ist im Methylmaltosid β-glucosidisch gebunden, die Verknüpfungsstelle der Zucker entspricht den α-Glucosiden. Durch Ferment-Spaltungsversuche an dem reinen Material wurden die Ergebnisse von E. Fischer bestätigt: Das Glucosid wird durch Emulsin in Maltose (und Methylalkohol), durch α-Glucosidase der Hefe in Glucose und β-Methyl-d-glucosid gespalten, zeigt also im Gegensatz zu dem neuen Glucosid ein völlig „normales" Verhalten.

Die Synthese des Disaccharidglucosids eröffnet eine große Reihe von Möglichkeiten. Zunächst kann an Stelle der Acetobromglucose die ganze Reihe der Acetohalogenzucker (auch Acetodibromglucose) verwandt werden. Vielleicht kann die Synthese mittels tertiären Basen zu α-Glucosidoglucosen geführt werden.[2]) Andererseits steht zu hoffen, daß statt α-Methylglucosid auch β-Methylglucosid oder andere Glucoside anderer Zucker, weiter Acetonverbindungen der Zucker zu entsprechenden Synthesen verwandt werden können, die vielleicht auch die Gewinnung der freien Di- und Mehrsaccharide ermöglichen. Die Fortsetzung der Arbeit in diesen Richtungen ist in Angriff genommen.

Dem Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung dieser Arbeit zu ergebenstem Dank verpflichtet.

[1]) B. **34**, 2895 und 4343 (1901).

[2]) Emil Fischer u. L. v. Mechel, B. **49**, 2813 (1917).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Triphenylmethyl-α-methyl-d-glucosid (I).

Die Auflösung von einem Teil trocknem α-Methylglucosid und der berechneten Menge Triphenylchlormethan — 1,4 Teilen — in etwa 8 Teilen absolut reinem, wasserfreiem Pyridin wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf siedendem Wasserbad 1 Stunde erwärmt.[1]) Nach dem Abkühlen wurde die gelbe, klare Lösung mit so viel Wasser vorsichtig versetzt, bis die entstehende Trübung beim Schütteln bestehen blieb. Nach etwa einer Stunde (bei Zimmertemperatur) wurde dann durch Eingießen in viel Eiswasser der gebildete Triphenylmethyläther als schwach gelber Sirup ausgefällt, der durch Reiben unter mehrfach gewechseltem Wasser allmählich fest und filtrierbar wurde. Das gut mit Wasser gewaschene und an der Luft getrocknete Produkt wurde aus 5 Teilen gewöhnlichen Alkohols umkrystallisiert (lange Nadeln). Die Ausbeute betrug 1,5 Teile, d. i. etwa 60 Proc. d. Th.

Zur völligen Reinigung wurde noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Substanz enthält recht hartnäckig festgehaltenen Krystallalkohol. Daher schmilzt sie beim raschen Erhitzen im Röhrchen schon gegen 80°; bei langsamen Erhitzen schmilzt sie zunächst bei 128—130° teilweise, wird dann wieder etwas fester, um bei 151—152° völlig zu schmelzen. Diesen Schmelzpunkt zeigt die bei vermindertem Druck und allmählich gesteigerter Temperatur getrocknete Substanz sofort.

Gewichtsverlust beim Trocknen über Phosphorpentoxyd, 14 Stunden bei 56°, dann 17 Stunden bei 78° (13 mm Druck).

Gef. 13,9 Proc. Ber. für 1,5 Mol. Krystallalkohol 13,7 Proc.

0,1674 g Subst. (lufttrocken): 0,4229 g CO_2, 0,1143 g H_2O.

$C_{26}H_{28}O_6 . 1^1/_2 C_2H_6O$ (505,44) Ber. C 68,88 H 7,38
Gef. „ 68,92 „ 7,64.

0,1670 g Subst. (getrocknet, s. o.): 0,4369 g CO_2, 0,0969 g H_2O.

$C_{26}H_{28}O_6$ (436,35) Ber. C 71,53 H 6,47
Gef. „ 71,37 „ 6,49.

Die Drehung[2]) wurde in Pyridinlösung bestimmt:

---

[1]) 24stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur führt ebenfalls, wenn auch in etwas geringerer Ausbeute, zum Ziel.

[2]) Die sämtlichen Drehungsbestimmungen der Arbeit sind bei dem mangelhaften Polarisationsapparat, der uns zugebote stand, mit erheblicher Fehlergrenze behaftet.

Digitized by Google

I. Substanz mit Krystallalkohol

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+ 3{,}45 \cdot 4{,}482}{0{,}5 \cdot 1{,}10 \cdot 0{,}4167} = + 72{,}8^\circ$$

II. Substanz getrocknet (s. o.)

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 3{,}95 \cdot 4{,}4368}{0{,}5 \cdot 1{,}008 \cdot 0{,}4030} = + 86{,}3^\circ.$$

Das Triphenylmethyl-α-methylglucosid ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser. Aus Essigester krystallisiert die Substanz in einem Filz sehr feiner, biegsamer Nadeln vom Schmelzp. 138—140°. Auch diese Krystalle halten Krystallflüssigkeit — in wechselnder Menge — fest.

Beim Trocknen des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes entstand in einem Fall eine Substanz, die 2 Mol. Krystallalkohol enthielt, ohne vorheriges Sintern bei 151—152° schmolz, deren Zusammensetzung nach dem Trocken ebenfalls einem Triphenyl-methylglucosid entsprach. Versuche, diese Form — wahrscheinlich ein Krystallisomeres — wieder zu erhalten, sind bisher nicht geglückt.

Triphenylmethyl-β-methyl-d-glucosid (I).

Die Darstellung ist genau dieselbe wie oben. An Stelle des α-Methylglucosids wurde wasserfreies β-Methylglucosid verwandt. Beim Eingießen der mit Wasser bis zur Trübung versetzten Lösung in Eis fiel das Triphenylmethyl-β-methylglucosid sofort krystallinisch aus. Aus absolutem Alkohol erhielt man es in Nadeln entweder vom Schmelzp. 50°, die ebenfalls Krystallalkohol enthielten, oder fast alkoholfrei vom Schmelzp. 105—109°.

Die Substanz ist auch in ihrer Löslichkeit dem α-Produkt sehr ähnlich.

Trimethyl-triphenylmethyl-α-methyl-d-glucosid.

5 g Triphenylmethyl-α-methylglucosid wurden in 40 ccm absolutem Benzol gelöst und — nach Irvine[1]) — portionsweise im Lauf von einer Stunde zu der siedenden Lösung 10 g Silberoxyd und 12,5 g Jodmethyl zugegeben. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand, ein schwachgelber Sirup, nochmals auf die gleiche Weise methyliert und dann aus heißem Ligroin umgelöst, gab amorphe, schwach

[1]) Soc. 83, 1021 (1903).

Digitized by Google

gelbliche, sehr hygroskopische Flocken, die einigermaßen stimmende Analysenzahlen lieferten:

0,1376 g Subst. (exsiccatortrocken): 0,3640 g CO_2, 0,0909 g H_2O.

$C_{29}H_{34}O_6$ (478,4)	Ber. C 72,77	H 7,16
	Gef. „ 72,20	„ 7,39.

Bei vorsichtiger Verseifung mit 1,2-proc. methylalkoholischer Salzsäure wurde das Triphenylcarbinol als Methyläther (Schmelzpunkt 82—83°) abgespalten. Die Aufarbeitung des Zuckeranteils ergab aber keine eindeutigen Resultate.

Triacetyl-triphenylmethyl-α-methyl-d-glucosid.

1 g lufttrocknes, aus Alkohol umkrystallisiertes Triphenylmethyl-α-methylglucosid (alkoholhaltig) wurde in 2,5 ccm absolutem Pyridin gelöst und mit 1,5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 15stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde zunächst mit einigen Tropfen Wasser (zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids) versetzt und dann in Eiswasser gegossen. Das Acetylprodukt fiel als weißer, amorpher Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert wurde. Die Substanz bildet Nadeln vom Schmelzp. 136°. Die Ausbeute betrug 1 g, d. i. etwa 90 Proc. der Theorie.

0,0885 g Subst. (lufttrocken): 0,2214 g CO_2, 0,0482 g H_2O.

$C_{32}H_{34}O_9$ (562,43)	Ber. C 68,30	H 6,09
	Gef. „ 68,25	„ 6,10.

Die Acetylbestimmung, Kochen der Substanz in titrierter alkoholischer Kalilauge und Zurücktitrieren mit Salzsäure, ergab 22,43 Proc. C_2H_3O; ber. sind 22,95 Proc.

Die Drehung wurde in Pyridinlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+\ 6{,}03 \cdot 4{,}4974}{0{,}5 \cdot 0{,}999 \cdot 0{,}3966} = +\ 136{,}9°.$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+\ 6{,}03 \cdot 4{,}4626}{0{,}5 \cdot 1{,}001 \cdot 0{,}3954} = +\ 136{,}0°.$$

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, schwer in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Durch 0,06-proc. Salzsäure in Methylalkohol wurden Triphenylmethylrest *und* die Acetylgruppen selbst bei 0° (12 Stunden) abgespalten. Durch Verseifung mit methylalkoho-

Digitized by Google

lischem Ammoniak kamen wir zu dem Triphenylmethyl-α-methylglucosid zurück.

Tribenzoyl-triphenylmethyl-α-methyl-d-glycosid (II).

1 Teil lufttrocknes, aus Alkohol umkrystallisiertes Triphenylmethyl-α-methylglucosid (alkoholhaltig) wurde in 10 Teilen absolutem Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 1,4 Teilen (= etwa 5 Molekülen) Benzoylchlorid versetzt. Es schied sich sehr rasch salzsaures Pyridin ab, und nach mehrstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde zunächst mit wenig Wasser versetzt, dann nach $^1/_2$ Stunde in Eiswasser gegossen und der dabei entstandene amorphe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Lösen in Essigester und Ausfällen mit absolutem Alkohol erhielt man die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 171°. Ausbeute etwa 70 Proc. d. Th. (1,5 Teile).

Zu einem ebenso reinen Produkt in der gleichen Ausbeute gelangte man ohne Isolierung des Triphenylmethyl-α-methylglucosids durch Kondensieren des α-Methylglucosids in Pyridin mit Triphenylchlormethan, wie oben beschrieben, und Benzoylieren in derselben Lösung.

0,1553 g Subst. (lufttrocken): 0,4278 g CO_2, 0,0699 g H_2O.

$C_{47}H_{40}O_9$ (748,46)	Ber. C 75,38	H 5,39
	Gef. „ 75,15	„ 5,04.

Die Drehung wurde in Pyridinlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+\ 4{,}48 \cdot 4{,}4605}{0{,}5 \cdot 1{,}007 \cdot 0{,}4054} = +\ 97{,}9^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+\ 4{,}57 \cdot 4{,}4132}{0{,}5 \cdot 1{,}006 \cdot 0{,}4000} = +\ 100{,}3^\circ.$$

In einem Fall wurde beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol eine Substanz vom Schmelzp. 108—110° isoliert, die aber die gleiche Zusammensetzung hatte und sich durch Lösen in absolutem Alkohol und Animpfen mit dem hochschmelzenden Präparat in dieses überführen ließ. Es handelt sich demnach wohl um eine Krystallisomerie:

0,0676 g Subst. (Schmelzp. 108—110°, lufttrocken): 0,1868 g CO_2, 0,0328 g H_2O.

Ber. (s. o.) Gef. C 75,39 H 5,43.

Das Tribenzoyl-triphenylmethyl-α-methylglucosid (Schmelzp. 171°) ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, etwas schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Petroläther und Ligroin. Durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak ($1^1/_2$ Tage bei Zimmer-

Digitized by Google

temperatur) wurde unter Abspaltung der Benzoylgruppen Triphenylmethyl-α-methylglucosid zurückerhalten.

Tribenzoyl-α-methyl-d-glucosid (III).

2 Gewichtsteile Tribenzoyl-triphenylmethyl-α-methylglucosid wurden in 2,5 Volumteilen Chloroform gelöst und unter Eiskühlung möglichst schnell mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Etwa $^1/_2$ Stunde nach Beginn des Einleitens wurde die eiskalte Lösung mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat in Wasser von Salzsäure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck zu einem wasserhellen Sirup eingedampft. Dieser wurde in möglichst wenig Methylalkohol aufgenommen. Bei 0° schied sich dann ziemlich rasch die Hauptmenge des Triphenylcarbinols meist in Form seines Methyläthers aus. Das Filtrat von diesem wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der zurückbleibende Sirup in etwa 1,5 Raumteilen seines Gewichts absoluten Alkohols gelöst. Nach dem Impfen krystallisierte im Lauf von etwa 12 Stunden das Tribenzoyl-α-methylglucosid aus. Die Ausbeute betrug etwa 65 Proc. d. Th.

0,0894 g Subst. (lufttrocken): 0,2183 g CO_2, 0,0395 g H_2O.

$C_{28}H_{26}O_9$ (506,35)	Ber. C 66,39	H 5,18
	Gef. „ 66,61	„ 4,94.

Die Drehung wurde in Pyridinlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 5{,}73 \cdot 4{,}5149}{0{,}5 \cdot 1{,}002 \cdot 0{,}3930} = + 131{,}4°,$$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 6 \cdot 4{,}5476}{0{,}5 \cdot 1{,}004 \cdot 0{,}4126} = + 131{,}7°,$$

Die Substanz löst sich sehr leicht in den meisten der üblichen organischen Lösungsmitteln; nur in Petroläther und Ligroin ist sie schwer löslich.

Die Benzoylierung der Substanz mit Benzoylchlorid in Pyridin führte zu einem *Tetrabenzoyl-α-methyl-d-glucosid* vom Schmelzp. 105°.

0,1075 g Subst. (aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, lufttrocken): 0,2699 g CO_2, 0,0469 g H_2O.

$C_{35}H_{30}O_{10}$ (610,42)	Ber. C 68,84	H 4,95
	Gef. „ 68,49	„ 4,88.

Digitized by Google

Methyl-tribenzoyl-α-methyl-d-glucosid.

5 g Tribenzoyl-α-methylglucosid wurden in 10 g Jodmethyl gelöst (Rückflußkühler), weitere 14 g Jodmethyl und 11,2 g Silberoxyd zugegeben und am Rückflußkühler 6 Stunden gekocht. Die gelbliche Lösung wurde von den Silbersalzen abfiltriert; sie hinterließ nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck einen zähen, durchsichtigen Sirup, der aus wenig Alkohol in Nadeln krystallisiert erhalten wurde. Ausbeute 3,7 g, d. i. etwa 73 Proc. d. Th.

0,1050 g Subst. luftrocken): 0,2570 g CO_2, 0,0477 g H_2O.

$C_{29}H_{28}O_9$ (520,37)	Ber. C 66,91	H 5,42
	Gef. „ 66,78	„ 5,08.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 4{,}75 \cdot 4{,}449}{0{,}5 \cdot 1{,}003 \cdot 0{,}3619} = + 116{,}4°.$$

Die Substanz schmilzt bei 116—117° nach kurzem Sintern von 115° an. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln recht leicht löslich.

Methyl-α-methyl-d-glucosid (V).

Eine Aufschlämmung von 1 g Methyl-tribenzoyl-α-methyl-glucosid in 40 ccm absolutem Methanol wurde unter Eiskühlung mit trocknem Ammoniakgas gesättigt. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (zeitweilig wurde das Ammoniak bei 0° ergänzt) war die Substanz in Lösung gegangen. Nach weiteren 12 Stunden wurde diese Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, mit etwas Tierkohle filtriert und wieder zur Trockne verdampft. Dies wurde so oft wiederholt, bis der Rückstand nicht mehr aromatisch (Benzamid, Benzoesäure) roch. Krystallisationsversuche blieben erfolglos. Die Analyse ergab daher nur ungefähre Werte:

0,1978 g Subst. (bei 13 mm Druck und 100° über P_2O_5 getrocknet): 0,3241 g CO_2, 0,1330 g H_2O.

$C_8H_{16}O_6$ (208,17)	Ber. C 46,14	H 7,75
	Gef. „ 44,7	„ 7,52.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

Digitized by Google

6(?)-Methyl-d-glucose (VI).

Eine Lösung von Methyl-α-methyl-d-glucosid, aus 1 g Tribenzoylverbindung, in 8 ccm 10-proc. Salzsäure wurde 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt, mit Baryumcarbonat neutralisiert, filtriert, und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Auszüge hinterließen beim Verdampfen unter vermindertem Druck einen gelblichen Sirup, der durch Aufnehmen mit Wasser, Filtration durch ein de Haen'sches Ultrafilter und erneutes Verdampfen von den Resten an Baryumverbindungen befreit wurde. Krystallisationsversuche mißlangen. Die Analysen ergaben daher nur ein angenähertes Resultat:

0,0582 g Subst. (bei 34° und 13 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0,0934 g CO_2, 0,0432 g H_2O.

$C_7H_{14}O_6$ (194,15)	Ber. C 43,3	H 7,27
	Gef. „ 43,8	„ 8,3.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+\ 1{,}63 \cdot 0{,}2573}{1{,}037 \cdot 1{,}01 \cdot 0{,}5} = +\ 80{,}1^\circ \text{ (Anfangsdrehung)},$$

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+\ 1{,}35 \cdot 0{,}2573}{0{,}5 \cdot 1{,}037 \cdot 1{,}01} = +\ 66{,}3 \text{ (Enddrehung nach 46 Std.)}.$$

6(?)-Methyl-d-glucosazon.

Die Lösung von 1 g sirupöser Methyl-d-glucose in wenig Wasser wurde mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat versetzt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung des Osazons begann rasch und wurde beim Abkühlen vervollständigt. Ausbeute 0,8 g sehr feiner, gelber Nadeln. Zur Analyse wurden sie zweimal aus Pyridin mit Wasser umgefällt, zunächst bei 56° (38 Stunden), dann bei 100° (8 Stunden) unter vermindertem Druck über P_2O_5 getrocknet.

0,0616 g Subst.: 0,1376 g CO_2, 0,0373 g H_2O. — 0,0883 g Subst: 12 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ (372,33)	Ber. C 61,26	H 6,5	N 15,05
	Gef. „ 60,92	„ 6,77	„ 15,48.

Digitized by Google

Die Drehung wurde in alkoholischer Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-\ 0{,}18 \cdot 5{,}5516}{0{,}5 \cdot 0{,}0360 \cdot 0{,}790} = -\ 70{,}3^\circ \text{ (Anfangsdrehung)},$$

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+\ 0{,}12 \cdot 5{,}5516}{0{,}5 \cdot 0{,}790 \cdot 0{,}0360} = -\ 46{,}9^\circ \text{ (Enddrehung nach 20 Stdn.)}.$$

Die Substanz schmilzt bei 177°. Ein aus Diacetonglucose nach Irvine dargestelltes Vergleichspräparat von 3-Methylglucosazon zeigte folgende Drehungen (in Alkohol):

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-\ 0{,}41 \cdot 5{,}8108}{0{,}794 \cdot 0{,}0398} = -\ 75{,}4^\circ \text{ (Anfangsdrehung)},$$

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-\ 0{,}21 \cdot 5{,}8108}{0{,}794 \cdot 0{,}0398} = -\ 38{,}6^\circ \text{ (Endwert nach 23 Stdn.)}.$$

Es schmolz bei 164—166°. Der Mischschmelzpunkt beider Osazone zeigte eine Depression von etwa 10° gegen den der Irvineschen Substanz.

6(?)-p-Toluolsulfo-tribenzoyl-α-methyl-d-glucosid.

1 g Tribenzoyl-α-methylglucosid wurde in 40 ccm absolutem Pyridin gelöst, mit 0,6 g p-Toluolsulfochlorid versetzt und 30 Stunden bei 30° aufbewahrt. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung wurde durch Eiswasser das Reaktionsprodukt ausgefällt, mit Wasser gewaschen und aus ziemlich viel absolutem Alkohol in Form kleiner weißer Nädelchen krystallisiert erhalten. Ausbeute 90 Proc. d. Th. Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1012 g Subst.: 0,2356 g CO_2, 0,0462 g H_2O.

$C_{35}H_{32}O_{11}S$ (660,50)	Ber. C 63,63	H 4,88
	Gef. „ 63,51	„ 5,10.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 3{,}98 \cdot 4{,}4824}{0{,}5 \cdot 1{,}003 \cdot 0{,}3969} = +\ 89{,}7^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+\ 3{,}96 \cdot 4{,}5291}{1{,}003 \cdot 0{,}3969 \cdot 0{,}5} = +\ 90{,}1^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 166°. Sie ist mäßig löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Methanol und Äthylalkohol.

6(?)-p-Toluolsulfo-α-methyl-d-glucosid (IV).

In die Aufschlämmung von 5 g der Benzoylverbindung in 80 ccm Methanol wurde zeitweise bei 0° trocknes Ammoniakgas eingeleitet und dazwischen die Mischung bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 4 Tagen war klare Lösung eingetreten.

Digitized by Google

Beim Verdampfen unter vermindertem Druck hinterblieb ein Rückstand, der mit ganz wenig kaltem Wasser gewaschen, dann noch weiter unter vermindertem Druck erwärmt und schließlich in wenig heißem Wasser gelöst wurde. Beim Abkühlen krystallisierte die Substanz in weißen Prismen. Ausbeute 80 Proc. d. Th. Im Röhrchen sintert sie gegen 50° und schmilzt dann bei 55—58°. Sie enthält 2,5 Mol Krystallwasser:

0,2855 g Subst. (lufttrocken): verloren 33,0 mg beim Trocknen über P_2O_5 bei 34° und 13 mm Druck.

Ber. 11,45 Proc. Gef. 11,52 Proc.

0,1334 g Subst. (wasserfrei): 0,2363 g CO_2, 0,0709 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_8S$ (348,29)	Ber. C 48,26	H 5,79
	Gef. „ 48,31	„ 5,93.

Die Drehung wurde in Pyridin und Wasser bestimmt:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+\ 3{,}39 \cdot 4{,}4768}{0{,}5 \cdot 1{,}01 \cdot 0{,}3064} = +\ 98{,}1^\circ \text{ (in Pyridin)},$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 0{,}31 \cdot 0{,}238}{0{,}5 \cdot 1{,}008 \cdot 0{,}0021} = +\ 69{,}7^\circ \text{ (in Wasser)}.$$

Die Substanz ist in heißem Wasser, in Alkohol, Essigester und Aceton leicht löslich.

6(?)-[Tetracetyl-β-glucosido]-tribenzoyl-α-methyl-d-glucosid (VII).

Eine Lösung von 35 g Tribenzoyl-α-methyl-d-glucosid in 70 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff, in der Wärme hergestellt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, wurde mit 7 g Acetobromglucose und 7 g Silberoxyd 3 Stunden geschüttelt, bis die Lösung bromfrei geworden war, dann unter Klärung mit etwas Kieselgur filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Der klare schaumige Rückstand wurde in wenig Alkohol gelöst und nochmals unter vermindertem Druck zur völligen Entfernung des Tetrachlorkohlenstoffs eingedampft; dann wurde in etwa 25 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und diese Lösung in ganz dünnem Strahl in recht kräftig gerührtes Eiswasser (etwa $1\,^1/_2$ Liter) gegossen. Dabei fiel die neue Substanz zusammen mit dem unverbrauchten Tribenzoyl-α-methyl-glucosid aus. Durch Absaugen und Trocknen auf Ton erhielten wir ein amorphes Gemenge der beiden Substanzen. Dieses wurde in gewöhnlichem Alkohol (15 Raumteile von dem an-

Digitized by Google

gewandten Tribenzoyl-α-methylglucosid) gelöst. Beim Abkühlen und häufigen Reiben krystallisierte im Lauf von einigen Tagen die neue Substanz in einem flockigen Filz sehr feiner Nadeln aus. Sie wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus 15 Teilen gewöhnlichem Alkohol oder 50 Teilen Methanol gereinigt. Ausbeute 4 g oder 28,6 Proc. d. Th.

0,1978 g Subst. (lufttrocken): 0,4341 g CO_2, 0,0988 g H_2O.

$C_{42}H_{44}O_{18}$ (836,56)	Ber. C 60,27	H 5,30
	Gef. „ 59,87	„ 5,59.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{+\ 5{,}44 \cdot 3{,}3239}{1{,}009 \cdot 0{,}3548} = +\ 50{,}5^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+\ 5{,}50 \cdot 2{,}6324}{1{,}010 \cdot 0{,}2826} = +\ 50{,}7^\circ.$$

Die Substanz bildet feine glänzende Nadeln, die im Röhrchen erhitzt nicht scharf schmelzen: Sie beginnen gegen 142° zu sintern, schmelzen erst bei 152°. Es ist — auch nach den nicht ganz scharfen Analysenzahlen — nicht ausgeschlossen, daß die Substanz in dieser Form noch nicht ganz rein ist. Zur Weiterbearbeitung kann sie aber verwandt werden.

6(?)-[β-d-Glucosido]-α-methyl-d-glucosid (VIII).

4,4 g der Acetyl-benzoyl-verbindung wurden in 50 ccm absolutem Methanol in der Wärme gelöst, unter kräftigem Schütteln abgekühlt, um die ausfallenden Krystalle in möglichst feiner Form zu erhalten, und diese Mischung mit trocknem Ammoniakgas bei 0° gesättigt. Schon nach $^1/_2$ Stunde war klare Lösung eingetreten. Nach 15stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft, der stark aromatisch riechende Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck wieder eingedampft und der zurückbleibende Sirup in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst. Bei 0° krystallisiert das Glucosid in prachtvollen, glasklaren, derben Krystallkrusten allmählich aus. Es ist recht hygroskopisch und mußte daher möglichst schnell abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden.

Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallalkohol, das sehr fest gehalten wird und beim Trocknen unter vermindertem Druck über P_2O_5 erst über dem Schmelzpunkt bei etwa 142° allmählich entweicht.

Digitized by Google

0,1061 g Subst.: verloren beim Trocknen über P_2O_5 bei 142° und 3 mm Druck 0,0117 g.

Ber. für 1 Mol. Krystallalkohol 11,4 Proc. Gef. 11,2 Proc.

0,0924 g Subst. (wie oben getrocknet): 0,1497 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_{11}$ (356,26) Ber. C 43,81 H 6,79
Gef. „ 44,20 „ 6,78.

0,1205 g Subst. (exsiccatortrocken): 0,1990 g CO_2, 0,0828 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_{11}.C_2H_5OH$ (402,32) Ber. C 44,76 H 7,52
Gef. „ 45,04 „ 7,69.

Die Drehung der Substanz wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+ 4{,}11 \cdot 1{,}9787}{1{,}021 \cdot 0{,}1290} = + 61{,}8^\circ \text{ (getrocknet bei 142° wie oben)},$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{+ 2{,}16 \cdot 2{,}0660}{1{,}0099 \cdot 0{,}0744} = + 59{,}4^\circ \text{ (im Exsiccator getrocknet)}.$$

Der Schmelzpunkt der Substanz ist nicht scharf. Auf die übliche Weise ins Röhrchen eingefüllt, beginnt sie gegen 100° schwach zu sintern und schmilzt gegen 102° unter starker Gasentwicklung (Abgabe von Alkohol). Wird die Substanz nach dem Einfüllen ins Röhrchen zunächst nochmals getrocknet (s. o.), tritt das Schmelzen und Aufschäumen erst gegen 120° ein.

Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer bis unlöslich, in absolutem Alkohol, z. B. in der Hitze, in 80 Teilen. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit Säuren, also nach einer Hydrolyse.

Durch Emulsin wurde sie gespalten und reduzierte dann kräftig Fehlingsche Lösung ($p_H = 4{,}8$, mit Natriumacetat-Essigsäure eingestellt). Gegen Auszüge von frischer und getrockneter untergäriger, stark vergärender Hefe (Brauerei Binding, Frankfurt a. M.) war sie vollständig widerstandsfähig ($p_H = 6{,}6$, mit Natriumacetat und Essigsäure eingestellt), während unter den gleichen Bedingungen α-Methylglucosid praktisch vollständig gespalten war und das oben beschriebene 6(?)-Methyl-α-methyl-d-glucosid ebenfalls einer sehr weitgehenden Spaltung unterlag.

β-Methyl-maltosid (bearbeitet von Herrn Wiegand).

Ein Teil reines Heptacetyl-methyl-maltosid — aus roher Acetobrommaltose[1]) mit Methanol und Silberoxyd, Schmelzpunkt 128—129°[2]) — wurde in 10 Teilen Methanol warm gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und mit trocknem Ammoniak gesättigt. Nach 20stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur

[1]) B. 43, 2521 (1910). [2]) B. 34, 4374 (1901).

Digitized by Google

wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft und das entstandene Acetamid bei etwa 50° und möglichst niedrigem Druck absublimiert. Der zurückbleibende Sirup wurde in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach längerer Zeit begann die Krystallisation des Methylmaltosids, die dann durch Reiben rasch vervollständigt werden konnte. Zur Reinigung wurde noch ein- bis zweimal aus Alkohol-Äther auf die gleiche Weise umkrystallisiert. Ausbeute etwa 70 Proc. d. Th.

Das β-Methylmaltosid enthält, auf diese Weise gewonnen, 1 Molekül Krystallwasser.

0,4227 g Subst.: verloren beim Trocknen über P_2O_5 bei 100° und 12 mm Druck 0,0203 g H_2O.

H_2O Ber. 4,81 Proc. Gef. 4,80 Proc.

0,1749 g Subst. (lufttrocken): 0,2654 g CO_2, 0,1101 g H_2O.

$C_{18}H_{34}O_{11} . 1H_2O$ (374,27) Ber. C 41,70 H 7,00

Gef. „ 41,40 „ 7,04.

0,1458 g Subst. (wasserfrei): 0,2331 g CO_2, 0,0897 g H_2O.

$C_{18}H_{34}O_{11}$ (356,26) Ber. C 43,81 H 6,79

Gef. „ 43,62 „ 6,88.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 1{,}84 \cdot 2{,}640}{0{,}5 \cdot 0{,}1260 \cdot 1{,}015} = + 76^\circ \quad \text{(lufttrockne Substanz)},$$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 1{,}77 \cdot 2{,}6250}{0{,}5 \cdot 0{,}1228 \cdot 1{,}014} = + 74{,}6^\circ \quad \text{„ „ ,}$$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 1{,}93 \cdot 2{,}5645}{0{,}5 \cdot 0{,}1237 \cdot 1{,}015} = + 78{,}8^\circ \quad \text{(wasserfreie „ ,}$$

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab in Wasser — 15,140 g — folgende Werte:

Subst.: 0,3027, 0,5503 (lufttrocken); Schmelzpunktsdepression: 0,10, 0,18 Mol.-Gew.

Ber. (für die wasserfreie Substanz) 356,26 Gef. 351,6, 355

Das wasserfreie Methylmaltosid beginnt gegen 105° zu sintern, erweicht dann bei weiterem Erhitzen immer mehr, bis es sich gegen 155° unter Aufschäumen zersetzt. Die lufttrockne, wasserhaltige Substanz schmilzt gegen 110° zu einer von Bläschen durchsetzten zähen Masse, die gegen 130° unter Aufschäumen klar wird.

Die Fermentspaltungen wurden unter Berücksichtigung der Wasserstoffionen-konzentration (Natriumacetat-Essigsäure-Puffer) mit Emulsin und untergäriger Bierhefe der Brauerei Henninger, Frankfurt a. M. angestellt. Maltose wurde als Osazon nachgewiesen, β-Methylglucosid in Substanz isoliert. Die Ergebnisse von Emil Fischer[1]) konnten bestätigt werden.

[1]) B. 34, 2896 (1901).

Digitized by Google

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. I.

Über das Atromentin;

von *Fritz Kögl* und *J. J. Postowsky.*

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 18. August 1924.)

Über die Konstitution der zahlreichen und mannigfaltigen Pilzfarbstoffe ist bisher nichts Sicheres bekannt geworden. Chemische Arbeiten finden sich in diesem Gebiet nur sehr vereinzelt und liegen meist längere Zeit zurück.[1])

W. Thörner[2]) hat im Jahre 1878 einen in Paxillus (Agaricus) atromentosus Batsch („Samtfuß") vorkommenden „chinonartigen Körper" beschrieben. Paxillus atromentosus ist im Herbst an alten Baumstrünken ziemlich häufig zu finden. Am frischen Pilz ist nur der samthaarige Überzug des Stieles und die Hutoberfläche braun gefärbt, die Hauptmenge des Farbstoffs ist als Leukoverbindung darin enthalten. Thörner erhielt aus den getrockneten und zerriebenen Pilzen einen weinroten Ätherextrakt, welcher nach dem Eindunsten mit kochender Natronlauge ausgezogen wurde. Die alkalische Lösung schied nach dem Ansäuern den Farbstoff ab, welcher aus Alkohol oder Eisessig in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisierte. Die Analysen des Farbstoffs und der gelben Acetylverbindung gaben gut stimmende Werte für die Formel $C_{11}H_8O_3$ eines Methyl-dioxy-naphthochinons; jedoch konnte Thörner diese Konstitution weder durch Oxydation noch durch Reduktionsversuche sicherstellen.

Ursprünglich haben wir den Farbstoff, für welchen wir nach der Herkunft den Namen *Atromentin* vorschlagen, nach dem Verfahren von W. Thörner dargestellt. Es zeigte sich indessen, daß die Leukoverbindung im Inneren der Pilzteilchen

[1]) S. Czapek: Biochemie der Pflanzen, Bd. III, S. 374, daselbst auch die gesamte Literatur.

[2]) Ber. 11, 533 (1878); 12, 1630 (1879).

Digitized by Google

beim Extrahieren mit Äther nicht genügend oxydiert und daher nicht herausgelöst wurde; auch erschien das Ausziehen mit kochender Natronlauge nicht unbedenklich. Wir haben daher das Pilzpulver mit 2-proz. Natronlauge in der Kälte erschöpfend extrahiert und nach dem Ausfällen mit Salzsäure ein Rohprodukt von 10 Proz. Farbstoffgehalt bekommen. Dieses wurde zur Reinigung mit Chloroform ausgezogen und schließlich der Farbstoff durch Alkoholextraktion krystallisiert erhalten. Das trockene Pilzpulver, von dem uns etwa 1 kg zur Verfügung stand, enthielt durchschnittlich 2 Proz. Farbstoff. Für ein glukosidisches Vorkommen im Ausgangsmaterial ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Atromentin krystallisiert mit $1^1/_2$ Molekülen Eisessig, welche erst bei über 130° im Vakuum entweichen. Thörner trocknete bei 110—120° und erhielt deshalb zu tiefe Kohlenstoffwerte. Nach unseren Analysen ist die Formel $C_{11}H_8O_4$ nicht aufrecht zu erhalten, sie ist vielmehr durch den Ausdruck $C_{20}H_{14}O_7$ zu ersetzen. Molekulargewichtsbestimmungen in Alkohol ergaben allerdings das Doppelte des erwarteten Wertes; es handelt sich hier jedoch sicher um eine Assoziation. Durch acetylierende Reduktion wurde nämlich eine krystallisierte Leukoacetylverbindung erhalten, welche das berechnete Molekulargewicht besitzt.

Atromentin zieht auf Wolle in dumpfem, tabakbraunem Ton, auf chromgebeizter Wolle mit grünlicher Nuance auf. Über einige interessante Reaktionen des Atromentins berichten wir im experimentellen Teil.

Der Farbstoff liefert eine Reihe von Salzen. Das von Thörner bereits dargestellte krystallisierte Ammoniumsalz erwies sich nach der nunmehr ausgeführten Analyse als Diammoniumverbindung. Mit Natrium-bicarbonat entsteht das violette Mono-natriumsalz, mit Natriumäthylat das grüne Trinatriumsalz. Beide Salze sind schöne, wasserfrei krystallisierende Verbindungen, welche recht beständig sind, trotzdem es sich nur um Salze von phenolischen Hydroxylgruppen handelt. Veresterungsversuche mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff lieferten unveränderten Farbstoff zurück; es sind also keine freien Carboxylgruppen anzunehmen.

Zur Identifizierung und Bestimmung der Oxygruppen wurde

Digitized by Google

die schon von Thörner beschriebene Acetylverbindung des Atromentins analysiert. Die theoretischen Werte für die alte und die neue Formel liegen nicht sehr weit voneinander entfernt. Ganz scharf unterscheiden sich jedoch die Acetylzahlen. Während Thörners Farbstofformel für zwei Acetylgruppen den Wert 29,85 Proz. verlangt, berechnen sich aus der neuen $C_{20}H_{14}O_7$-Formel für das vollständig acetylierte Produkt (bei Annahme eines Chinons) 37,32 Proz.; gefunden wurden 36,82 und 37,43 Proz. Für die Acetylbestimmungen vermißten wir eine Vorschrift zur Ausführung mit kleinen Substanzmengen. Wir haben das Verfahren von R. Meyer[1]) auf 10—20 mg Substanz übertragen und bei Anwendung einer geeigneten Apparatur befriedigende Ergebnisse erzielt.[2])

Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat entstehen uneinheitliche rote Krystalle, mit Diazomethan erhält man jedoch sehr leicht ein gut krystallisierendes Produkt, welches zwei Methoxylgruppen besitzt. Eine Mikro-Zeisel-Bestimmung des Atromentins selbst verlief negativ.

Durch acetylierende Reduktion wird, wie bereits erwähnt, das schön krystallisierte Leuko-acetyl-atromentin erhalten, welches beim Kochen mit Barytlauge den Farbstoff zurückliefert. Nach der Mikro-acetylbestimmung enthält diese Verbindung sieben Acetylgruppen; die beiden nicht acetylierbaren Sauerstoffatome des Atromentins gehören somit ohne Zweifel einem Chinonring an, welcher die chromophore Gruppe des Moleküls darstellt. Damit war das Vorhandensein eines Pyron-Rings unwahrscheinlich geworden, welcher ursprünglich wegen der Alkaliempfindlichkeit des Farbstoffs in Betracht gezogen wurde.

Schon mit 5-proz. Lauge wird nämlich das Atromentin bei längerem Stehen zum Teil angegriffen. Genauer studiert wurde der Abbau mit 50-proz. Kalilauge bei 140—165°. Wir erhielten zwei schön krystallisierende farblose Oxysäuren vom Schmelzpunkt 183° und 164°. Sie besitzen die Formeln $C_{11}H_{10}O_8$; durch Acetylierung entstehen Monoacetylderivate, welche sich merkwürdigerweise als identisch erwiesen. Die Ausbeute an höher schmelzender Säure konnte schließlich auf 25 Proz. des

[1]) Ber. 38, 3956 (1905).

[2]) S. Notiz Seite 34.

Digitized by Google

Farbstoffs gesteigert werden, die an Körper vom Schmelzp. 164° ist gering und sehr schwankend. Offenbar findet je nach den Reaktionsbedingungen eine teilweise Isomerisation statt. Der Körper vom Schmelzp. 183°, welcher genauer untersucht werden konnte, ist optisch inaktiv. Er besitzt eine reaktionsfähige Doppelbindung. Die Art der Isomerie ist vorläufig vollständig dunkel; merkwürdigerweise stimmen nämlich die beiden Säuren nach dem Befunde von Herrn Dr. Steinmetz krystallographisch durchaus überein, während z. B. die Modifikationen der Zimtsäure krystallographisch wohl charakterisiert und voneinander verschieden sind.[1])

Ein noch milderer Alkali-Abbau erfolgt, wenn der Farbstoff in 30-proz. Kalilauge gelöst und Wasserdampf eingeleitet wird; in diesem Falle entsteht ein gelber und ein farbloser krystallisierter Körper. Beide konnten wegen Materialmangels noch nicht genauer untersucht werden; aus demselben Grunde mußte auch der weitere Abbau der vorhin beschriebenen Spaltprodukte zurückgestellt werden.

Es schien erforderlich, das Atromentin vor allem mit Zinkstaub zu destillieren. Die Angaben Thörners hierüber waren allerdings wenig Erfolg versprechend, da trotz größeren Materialaufwands nur Spuren einer krystallisierten Substanz erhalten wurden, welche für den Schmelzpunkt nicht ausreichten. Unter diesen Umständen haben wir von vornherein auf die übliche Destillation verzichtet und mit gutem Erfolge eine einfache Mikromethodik angewandt, welche vielleicht auch in anderen Fällen bei kostbarem Material von Nutzen sein wird.

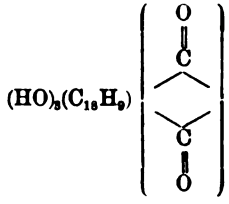
Wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist, destillieren wir 10—20 mg Substanz mit der 70—100fachen Menge elektrolytischem Zinkstaub, welcher beim Erhitzen Wasserstoff abgibt. Wir erhielten einen schön krystallisierten, in Lösung blau fluoreszierenden Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 202 bis 203°, welchem nach den Mikroanalysen und nach der Mole-

[1]) Anm. bei der Korr.: Inzwischen ist der Schmelzpunkt der einen Säure, welcher ursprünglich auch bei wiederholtem Umkrystallisieren zu 164° gefunden wurde, auf 171—172° gestiegen. Anscheinend tritt bei längerem Lagern Umwandlung in die höher schmelzende Form ein. Der Mischschmelzpunkt zwischen beiden Präparaten wurde bei 176—177° gefunden.

Digitized by Google

kulargewichtsbestimmung die Formel $C_{15}H_{12}$ zukommt. Ein Mischschmelzpunkt mit β-Methylanthracen gab 27° Depression. Dimethylanthracene und -phenanthrene sind nach dem Analysenergebnis auszuschließen, übrigens gab das ähnlich schmelzende 1,3-Dimethylanthracen auch eine starke Depression. Nach den Schmelzpunkten scheiden somit von den 3 isomeren Methylanthracenen und den 5 isomeren Methylphenanthrenen alle bis auf das bisher unbekannte 4-Methylphenanthren aus.[1]) Die bekannten Methylphenanthrene schmelzen allerdings erheblich niedriger (zwischen 52 und 123°). Mit der Darstellung des 4-Methylphenanthrens sind wir beschäftigt. Sollte es sich nicht als identisch mit unserem Kohlenwasserstoff erweisen, so müßte eine ganz andere Ringkombination zugrunde liegen.

Vorläufig kann die Formel des Atromentins aufgelöst werden in



Die Untersuchung des Atromentins wird fortgesetzt, auch die Bearbeitung mehrerer anderer Pilzfarbstoffe ist in Angriff genommen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Präsidium und dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Zuwendung von Mitteln zu diesen Arbeiten herzlich zu danken.

Experimenteller Teil.

Isolierung des Atromentins.

Die Pilzschnitzel werden am Wasserbad unter häufigem Umwenden bis zur vollständigen Trockenheit erwärmt. Das gepulverte Material (etwa 10 Proz. des Gewichtes der frischen Pilze) wird dann mit dem $2^1/_2$-fachen Volumen 2-proz. Natronlauge einen halben Tag auf der Maschine geschüttelt. Darauf wird der Pilzbrei in einer Saftpresse vollständig abgepreßt.

[1]) Vgl. Windaus, A. **439**, 66 (1924).

Digitized by Google

Ohne nachzuwaschen, wird die Extraktion mit Natronlauge noch viermal wiederholt. Das alkalische rotbraune Filtrat gibt beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure eine amorphe braune Fällung von etwa 10 Proz. Farbstoffgehalt. Es wird nun zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. (Verdünnte Salzsäure greift den Farbstoff nicht an.) Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird der Niederschlag am Wasserbad getrocknet und nach dem Pulvern in der Extraktionsröhre erschöpfend mit Chloroform ausgezogen, wodurch Riechstoffe und Schmieren beseitigt werden. Zur Gewinnung des Farbstoffs extrahieren wir schließlich mit wenig Alkohol in der Röhre, so daß das Atromentin bereits in der Hitze auskrystallisiert. Das abgesaugte Krystallisat wird auf der Nutsche mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft; für Abbauversuche ist der Körper dann genügend rein. Aus den Mutterlaugen läßt sich mit heißem Wasser noch eine wertvolle Fraktion des Farbstoffs ausfällen, die zur Alkoholextraktion zurückgenommen wird.

Die Ausbeute an krystallisiertem Farbstoff konnte schließlich auf rund 2,0 Proc. des lufttrockenen Pilzpulvers gesteigert werden. Thörner erhielt 18 g Farbstoff aus 1200 g, d. i. 1,5 Proc.; wir erhielten durch erschöpfende Ätherextraktion nach Thörner nur 0,6 Proc., durch darauffolgende Extraktion mit Natronlauge jedoch noch weitere 0,8 Proc.

Zur Darstellung des Analysenmaterials wird so oft aus Eisessig umkrystallisiert, bis die Mutterlauge nach dem Erkalten vollständig farblos bleibt (gewöhnlich 5—6 mal).

Für die Analysen I—III wurde die mit Eisessig gewaschene Substanz bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

I. 5.371 mg Subst.: 11,985 mg CO_2, 2,340 mg H_2O.[1]) — II. 0,1026 g Subst.: 0,2281 g CO_2, 0,0394 g H_2O. — III. 0,1049 g Subst.: 0,2340 g CO_2, 0,0149 g H_2O.

$$C_{20}H_{14}O_7 + 1^1/_2 CH_3COOH = C_{28}H_{30}O_{10}$$

Ber. C 60,51 H 4,42
Gef. „ 60,85, 60,65, 60,85 „ 4,87, 4,30, 4,47.

Für die Analysen IV—VI wurde bei 136° über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd im Vakuum konstant getrocknet.

---

[1]) Für die Ausführung der Mikroanalysen nach Pregl sind wir den Herren Dr. Schubert und Dr. Reindel sehr zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

0,1439 g Subst. verloren 0,0281 g.

Für $1^1/_2$ Mol. Eisessig Ber. 19,86 Gef. 19,52.

IV. 0,1098 g Subst.: 0,2624 g CO_2, 0,0385 g H_2O. — V. 0,1074 g Subst.: 0,2563 g CO_2, 0,0370 g H_2O. — VI. 0,1122 g Subst.: 0,2680 g CO_2, 0,0406 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_7$ (366,2) Ber. C 65.55 H 3,85
Gef. „ 65,20, 65,11, 65,38 „ 3,92, 3,86, 4,04.

Molekulargewichtsbestimmungen. I. Nach Landsberger: 0,1945 g Subst.: in 18,167 g Äthylalkohol; $\Delta = 0{,}145°$. — II. Nach Pregl: 7,718 mg Subst. in 1,19 g Alkohol; $\Delta = 0{,}01°$.

Ber. 366,2 Gef. 730, 745,2

Atromentin krystallisiert aus Eisessig in metallisch glänzenden Blättchen von bronzefarbener bis schokoladebrauner Oberflächenfarbe, die in zwei Ausbildungsformen auftreten. Herr Dr. Steinmetz hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu untersuchen:

„Rhombische Blättchen mit $87^1/_2$ bzw. $92^1/_2°$ ebenem Kantenwinkel. An Stelle $92^1/_2°$ erscheint oft eine weitere symmetrisch gelegene Kante, wodurch die Blättchen sechsseitig erscheinen. Auslöschungsschiefen diagonal symmetrisch. Schwingungen durch $87^1/_2$ tief braun; durch $92^1/_2$ hellgelb.

Zweite Ausbildungsform: Rhombische Blättchen mit etwas abgerundeten Kanten; der Winkel wurde zu 42—51° gemessen. Schwingung durch stumpfen Winkel tief braun (langsame Welle), senkrecht dazu hellgelb (rasche Welle).“

Beim raschen Abkühlen einer Eisessiglösung oder beim Ausfällen aus sehr verdünnter alkalischer Lösung krystallisiert der Farbstoff in Nadeln. Bei mäßig raschem Abkühlen bildet sich fast ausschließlich die an zweiter Stelle beschriebene Krystallform, bei sehr langsamem Erkalten dagegen die an erster Stelle beschriebenen Blättchen.

Atromentin löst sich am besten in Pyridin, Alkohol und Eisessig, schwerer in warmem Äther und Essigester; Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff wird nicht angefärbt. Der Farbstoff krystallisiert aus Äther und Eisessig gut, aus Alkohol unvollständig, aus Pyridin überhaupt nicht aus. Bei letzterem tritt durch Wasserzusatz ein Farbumschlag von rotbraun nach blauviolett, jedoch keine Fällung auf [Pyridinsalz![1])]. Atromentin besitzt keinen Schmelzpunkt und ist nur sehr schwer sublimierbar. Es zeigt ferner ebenso wie die bisher untersuchten Derivate keine charakteristischen Absorptionsspektren.

---

[1]) Vgl. Pyridinsalze der Trioxyanthrachinone, A. 411, 329 (1916).

Digitized by Google

Reaktionen.

1. Mit Ammoniak. Durch Zusatz von Ammoniak färbt sich die alkoholische Lösung des Farbstoffs sofort tiefviolett, wie Thörner bereits angibt.

2. Bromreaktion. Eine Eisessiglösung des Atromentins wird mit einem Überschuß von Brom versetzt. Betupft man mit dieser gelb-roten Lösung die Haut, so färbt sich diese rasch intensiv blaugrün; außer Hornsubstanz geben auch andere Eiweißkörper diese Färbung.

3. Mit Borsäure. Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Gibt man einige Borsäurekryställchen zu, so wird die Farbe tiefgrün. Der Farbumschlag durch Borsäurezusatz zur Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist eine bei Oxyanthrachinonen häufig beobachtete Erscheinung [Borsäureester[1])].

4. Eine verdünnte alkoholische Lösung des Farbstoffs färbt sich nach Zusatz einer alkoholischen Borsäurelösung rasch violett. Versetzt man nun mit Sodalösung, so tritt nach einer schönen Blaufärbung, besonders beim Umschütteln, allmählich Verblassen ein. Aus der Lösung fällt verdünnte Salzsäure den Farbstoff in gelben flimmernden Nädelchen aus.

Diammoniumsalz des Atromentins. Zur Darstellung wird Ammoniak in die heiße alkoholische Lösung des Farbstoffs eingeleitet. Aus der tief violetten Lösung krystallisiert alsbald das gelbgrüne Salz aus. Zur Analyse wurde mit Alkohol gewaschen und im Chlorcalcium-Exsiccator bei gew. Temperatur und Druck konstant getrocknet. (Bei längerem Liegen gibt das Salz Ammoniak ab.)

Das Ammoniumsalz und die Natriumsalze lassen sich mit sehr verdünnten Säuren ($^n/_{100}$-Salzsäure) unter Benützung einer in $^1/_{20}$ ccm eingeteilten Bürette titrieren. Der Endpunkt der Titration läßt sich gut erkennen, da sich dann der Farbstoff in äußerst feinen Nädelchen abscheidet und der Flüssigkeit eine gut definierbare Nuance verleiht. Die Werte werden zwar etwas zu niedrig gefunden, sind aber zur Beurteilung hinreichend genau, da die in Betracht kommenden theoretischen Zahlen weit auseinanderliegen.

I. 16,0 mg Subst.: 7,50 ccm $^n/_{100}$-HCl. — II. 18,6 mg Subst.: 8,95 ccm $^n/_{100}$-HCl. — III. 5,100 mg Subst.: 0,333 ccm N_2 (17°, 726 mm). — IV. 4,883 mg Subst.: 10,537 mg CO_2 und 2,427 mg H_2O.

$C_{20}H_{12}O_7(NH_4)_2$

Ber. C 59,98	H 5,03	N 7,00
Gef. „ 59,48	„ 5,60	„ I. 6,72, II. 6,74, III. 7,31.

[1]) Dimroth, A. **399**, 28 (1913) und A. **411**, 829 u. 336 (1916).

Digitized by Google

Für ein Monoammoniumsalz berechnen sich 3,65 Proc. N, für ein Triammoniumsalz 10,07 Proc. N. Es liegt somit sicher ein Diammoniumsalz vor.

Mononatriumsalz. Zur Darstellung wird der Farbstoff in warmer Sodalösung aufgelöst. Beim Erkalten scheiden sich violette verfilzte Nadeln ab. Nach dem Waschen mit 70-proc. Alkohol wurde über Chlorcalcium konstant getrocknet.

9,85 mg Subst.: 2,50 ccm $^n/_{100}$-HCl.

$C_{20}H_{13}O_7Na$ Ber. Na 5,92 Gef. Na 5,83.

Trinatriumsalz. Versetzt man die alkoholische Lösung des Atromentins mit einer Natriumäthylatlösung, so krystallisiert sofort das Tri-natriumsalz in schönen langen grünen Nadeln aus. Nach dem Auswaschen mit 70-proc. Alkohol wird über Chlorcalcium getrocknet. Bei der raschen Titration beobachtet man Farbumschläge, die den verschiedenen Natriumsalzen entsprechen. Die grünlich-braune Lösung geht über rot-violett in intensiv blau-violett über; von da beginnt die Abscheidung des Farbstoffs (schmutzige Mischfarbe). Der Neutralpunkt ist wieder an der Nuance der gelbbraunen flimmernden Farbstoffsuspension scharf zu erkennen.

14,6 mg Subst.: 10,0 ccm $^n/_{100}$-HCl. — 16,7 mg Subst.: 11,15 ccm $^n/_{100}$-HCl.

$C_{20}H_{11}O_7Na_3$ Ber. Na 15,96 Gef 15,38, 15,76.

Für ein Dinatriumsalz berechnen sich 11,21 Proc. Na, für ein Tetranatriumsalz 20,25 Proc. Na.

Die wäßrige Ammonsalzlösung gibt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge, von denen auch Thörner bereits einige dargestellt hat. Das Magnesium-, Baryum-, Mangan- und das Mercurisals ist krystallisiert. Die Analyse des Baryumsalzes, welche Thörner ausgeführt hat, stimmt weder auf die alte noch auf die neue Farbstofformel. Wahrscheinlich handelt es sich um eine komplizierter zusammengesetzte, wasserhaltige Verbindung.

Färbeversuche. Atromentin zieht auf ungebeizter Wolle in dumpfem tabakbraunem Ton; auf chromgebeizter Wolle in schmutzig-olivgrüner Farbe. Auf Aluminiumbeize zieht es schwach, auf Baumwolle überhaupt nicht auf (2-proc. Ausfärbungen bei 80°). Die Färbungen waren nach einem halben Jahre vom Licht nicht verändert.

Penta-acetyl-atromentin.

0,1 g reinster Farbstoff wurde nach der Angabe von Thörner mit Natriumacetat und der 15-fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Man gibt dann in Eiswasser und krystallisiert den ausfallenden Niederschlag aus kochendem Eisessig um. Schmelzp. 240—241° (Thörner 238—240°). Ausbeute 80—90 Proc.

Digitized by Google

Krystallform: „Sechsseitige gelbe Blättchen. Auslöschungsschiefe einer Sechseckseite parallel. Diese halbiert den 50° Winkel, ist blaßgelb, fast farblos und zugleich Schwingungsrichtung der rascheren Welle. Die dazu senkrechte Auslöschungsrichtung ist tiefgelb und S.-R. der langsameren Welle." (Dr. Steinmetz.)

5,550 mg Subst.: 12,680 mg CO_2, 2,220 mg H_2O.

Mikroacetylbestimmungen[1]): 14,7 mg Subst.: 6,30 ccm $^n/_{50}$-Natronlauge. — 11,8 mg Subst.: 5,05 ccm $^n/_{50}$-Natronlauge. — 10,3 mg Subst.: 4,48 ccm $^n/_{50}$-Natronlauge.

$C_{20}H_9O_7(CH_3CO)_5 = C_{30}H_{24}O_{12}$ (576,2).

Ber. C 62,49	H 4,20	CH_3CO 37,32	
Gef. „ 62,33	„ 4,47	„ 36,80,	36,82, 37,43.

Für 4 Acetylgruppen würden sich 32,21 Proc. (CH_3CO) berechnen. Es liegt in dieser Verbindung somit sicher ein Pentacetylderivat vor.

Heptacetyl-leuko-atromentin.

0,1 g Farbstoff werden mit der zwanzigfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat bis zur Lösung aufgekocht. Man gibt dann in kleinen Portionen Zinkstaub zu; die Flüssigkeit ist in wenigen Minuten vollständig entfärbt. Es ist notwendig, den abfiltrierten Zinkstaub gut mit Essigsäureanhydrid auszukochen. Ausbeute fast quantitativ. Aus Alkohol-Wasser enthält man farblose Prismen vom Schmelzpunkt 235—236°. Es ist nötig, zur Darstellung reinsten Farbstoff zu verwenden, da sonst leicht gelblich gefärbte Präparate erhalten werden, die durch Umkrystallisieren schwer farblos zu bekommen sind.

Heptacetyl-leuko-atromentin läßt sich leicht mit Barytlauge verseifen, wobei in dem alkalischen Medium gleichzeitig Oxydation zum Farbstoff eintritt. Dieser wurde durch das Acetylprodukt vom Schmelzp. 240° identifiziert. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

4,595 mg Subst.: 10,346 mg CO_2, 1,870 mg H_2O. — 10,7 mg Subst.: 5,65 ccm $^n/_{50}$-Natronlauge.

$C_{34}H_{30}O_{14}$ (662,4)	Ber. C 61,62	H 4,57	CH_3CO 45,58	
	Gef. „ 61,43	„ 4,55	„ 45,45.	

Für 6 Acetylgruppen berechnen sich 41,69 Proc. (CH_3CO). Der Farbstoff ist also durch die acetylierende Reduktion in ein acetyliertes „Hydrochinon" übergeführt worden.

[1]) S. die folgende Notiz.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:

3,545 mg Subst. in 18,892 mg Campher (Schmelzp. 176°): 12° Depression. — 4,526 mg Subst. in 20,125 mg Campher (Schmelzp. 176°): 14° Depression.

Ber. 662,41 Gef. 625,5, 642,6.

Atromentin-dimethyläther.

Zu der braunroten Lösung von Atromentin in Äther-Essigester (1:1) wird eine ätherische Lösung von Diazomethan bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben. Die Flüssigkeit hellt sich bald auf und der Dimethyläther fällt in schönen blaustichig-braunen Nadeln aus. Ausbeute quantitativ. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, wenig in Alkohol und Eisessig. Zur Reinigung löst man in Pyridin, filtriert und versetzt mit viel Wasser. Das Dimethylprodukt fällt in feinen Nadeln aus. Atromentin-dimethyläther löst sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe; in konzentrierter Schwefelsäure schmutzig dunkelgrau, nach Borsäurezusatz grün. Die Substanz schmilzt bis 270° nicht.

Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

5,945 mg Subst.: 14,654 mg CO_2, 2,680 mg H_2O. — 4,391 mg Subst.: 5,155 mg AgJ [1]). — 3,200 mg Subst.: 3,812 mg AgJ.

$C_{22}H_{18}O_7$ (394,1) Ber. C 66,99 H 4,61 OCH_3 15,74
Gef. „ 67,24 „ 5,04 „ 15,51, 15,74.

Abbau des Atromentins mit Kalilauge.

0,5 g Farbstoff werden mit 15 g Ätzkali und 15 g Wasser in einem offenen Kolben 45 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Durch Zufügen von Wasser wird die Temperatur bei 140—145° gehalten. Nach ungefähr 30 Minuten wird die grünlich-braune Farbe der Lösung hellbraun; beim Ansäuern einer Probe mit verdünnter Salzsäure tritt dann keine Abscheidung mehr auf, die Lösung ist hellgelb und klar. Nun steigert man im Verlaufe von 15 Minuten die Temperatur auf 165°. Wenn diese Temperatur erreicht ist, läßt man erkalten, säuert unter Kühlung mit Salzsäure (1:1) an und äthert wiederholt aus. Die braune ätherische Lösung, welche stark naphthol- bzw. fäkal-

[1]) Für die Ausführung der Mikro-Zeiselbestimmung nach Pregl sind wir Herrn Dr. R. Müller zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

artig riecht, wird nun mit gesättigter Natriumcarbonatlösung einige Male gut ausgeschüttelt, wobei der Äther (Lösung I) fast entfärbt wird. Die Natriumbicarbonatlösung wird mit Salzsäure (1:1) angesäuert und die dabei entstehende Emulsion mit Äther ausgezogen (Lösung II). Die beiden ätherischen Lösungen werden getrennt eingedampft. Der hinterbleibende braune Syrup krystallisiert in beiden Fällen beim Anreiben mit wenig Eisessig. Nach Auswaschen mit Eisessig und zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig kochendem Wasser erhält man rein weiße Blättchen.

Ursprünglich wurde angenommen, daß es sich bei Lösung I und II um Phenol- und Säurefraktion handelt. Die beiden Körper zeigten aber gleichen Schmelzpunkt (183°) und vollkommen gleiche Eigenschaften, nur besaß der „Phenol"-Körper den erwähnten naphtholartigen Geruch. Der Misch-Schmelzpunkt ergab jedoch keine Depression. Die aus jedem einzelnen Versuch dargestellten Spaltprodukte wurden anfänglich aus Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, dann wurden Misch-Schmelzpunkte untereinander ausgeführt, da die Krystalle mitunter verschiedene Ausbildungsformen zeigten; Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurde jedoch immer konstant gefunden. Durch Aufnehmen in Natriumbicarbonatlösung, Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisieren ließ sich in der Tat auch die „Phenol"-Fraktion vollständig geruchfrei gewinnen. Nachdem die Identität der beiden Körper erwiesen war, wurde später nicht mehr die ursprüngliche Ätherlösung, sondern erst das krystallisierte Rohprodukt mit Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und wie oben aufgearbeitet.

Interessanterweise enthielt die eingangs erwähnte Ätherlösung II mitunter einen zweiten Körper vom Schmelzp. 164°, der sich in geringerer Menge nebenher gebildet hatte. Seine Bildungsbedingungen konnten bisher nicht fixiert werden. Entsteht nur die Säure vom Schmelzp. 183°, so verteilt sich diese beim Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung ziemlich gleichmäßig in dieser und in Äther. Entsteht auch die Säure vom Schmelzp. 164°, so geht diese nur in Natriumbicarbonatlösung, während sich dann der Körper vom Schmelzp. 183° im Äther findet.

Herrn Dr. Steinmetz verdanken wir auch eine krystallographische Untersuchung dieser Spaltprodukte.

„Schief sechsseitige Blättchen vom Heulandit-Typus. Bei beiden Präparaten ist eine Auslöschungsschiefe nicht anzugegeben, da eine der optischen Achsen angenähert normal zu der tafelig ausgebildeten Fläche steht; beide Präparate nehmen, wenn sie aus oben gezeichneter Stellung

Digitized by Google

um etwa 40—50° nach rechts gedreht werden, einen bläulichen Farbton an, der durch die Dispersion der optischen Achsen verursacht wird. Vom

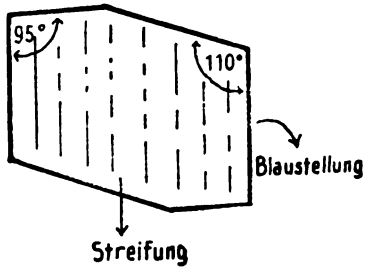


Fig. 1.

krystallographischen Standpunkt sind beide Präparate unbedingt als identisch zu bezeichnen."

Analysen das Spaltproduktes vom Schmelzp. 183°. Zur Analyse wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum über P_2O_5 konstant getrocknet.

3,847 mg Subst.: 9,740 mg CO_2, 1,860 mg H_2O. — 5,290 mg Subst.: 13,395 mg CO_2, 2,630 mg H_2O. — 4.247 mg Subst.: 10,810 mg CO_2, 2,190 mg H_2O.

$C_{11}H_{10}O_3$ (190,1)	Ber. C 69,45		H 5,30
	Gef. „ 69,07, 69,11, 69,44		„ 5,41, 5,57, 5,77.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

3,234 mg Subst. in 19,139 mg Campher: 37° Depression. — 1,672 mg Subst. in 6,581 mg Campher: 52,5° Depression.

Ber.: 190,1 Gef.: 182,7, 197,0.

Analysen des Spaltproduktes vom Schmelzp. 164°. Die Substanz wurde *fünfmal* aus Wasser umkrystallisiert, wobei keine Erhöhung des Schmelzpunktes eintrat. Zur Analyse wurde über P_2O_5 im Vakuum bei 100° konstant getrocknet.

3,420 mg Subst.. 8,750 mg CO_2, 1,740 mg H_2O. — 3,012 mg Subst. in 15,960 mg Campher: 38° Depression.

$C_{11}H_{10}O_3$	M.-G. Ber.: 190,1		Gef. 198,0.
	Ber. C 69,45	H 5,30	
	Gef. „ 69,80	„ 5,69.	

Beide Spaltprodukte unterscheiden sich in ihren Reaktionen nicht. Sie haben sauren Charakter; mit Eisenchlorid geben sie hellbraune Niederschläge. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reduziert. In ätherischer Lösung addieren sie leicht Brom unter Entfärbung; es entsteht

Digitized by Google

ein Produkt, welches unter Abgabe von Bromwasserstoff unscharf bei 100° schmilzt. Durch weitere Bromierung in ätherischer Lösung (Versuch nur bei Körper 183° ausgeführt) entsteht ein Körper, welcher an der Luft nach Verdunsten des Äthers unter Bromwasserstoffabgabe stark raucht. Dieser Körper zeigt, wenn auch schwach, die früher erwähnte blaugrüne Eiweißreaktion. (Vgl. Reaktionen des Farbstoffs.) Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wird glatt entfärbt. Etwa 10° über dem Schmelzpunkt beginnt die Kohlendioxyd-Abspaltung. Beim Überleiten von Sauerstoff über die geschmolzene Substanz (Verbrennung) Rotfärbung.

Acetylprodukte.

17 mg des Körpers vom Schmelzp. 183° wurden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat 1 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde tropfenweise Wasser bis zur Trübung zugesetzt. Das Acetylprodukt krystallisiert beim Stehen über Nacht in großen, zu Rosetten vereinigten Nadeln aus. Schmelzp. 141°. Der Körper vom Schmelzp. 164° lieferte das gleiche Acetylprodukt. Mischschmelzpunkt ohne Depression.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und bei 100° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

a) Acetylprodukt des Körpers vom Schmelzp. 183°. 3,210 mg Subst.: 8,105 mg CO_2, 1,750 mg H_2O. — 3,778 mg Subst.: 9,365 mg CO_2, 1,960 mg H_2O.

b) Acetylprodukt des Körpers vom Schmelzp. 164°. 3,972 mg Subst.: 9,770 mg CO_2, 1,910 mg H_2O. — 3,086 mg Subst.: 7,647 mg CO_2, 1,590 mg H_2O.

$C_{11}H_9O_3(COCH_3)$	Ber.	C 67,22	H 5,21
	Gef. a)	„ 67,21, 67,84	„ 5,95, 5,80
	b)	„ 67,10, 67,58	„ 5,38, 5,77.

Mikroacetylbestimmung des Acetylproduktes a.

10,9 mg Subst.: 2,40 ccm $^n/_{50}$-NaOH.

Ber. für 1 Acetyl 18,53 Gef. 18,95
„ 2 „ 31,39.

Mikro-zinkstaubdestillation.

Wir verwendeten für unsere Versuche elektrolytischen Zinkstaub, welchen wir (durch die liebenswürdige Vermittlung

Digitized by Google

des Herrn Professor Dr. von Schwarz) Herrn Dr. Hansgirg verdanken. Elektrolyt-Zinkstaub ist sehr aktiv und gibt beim Erhitzen größere Mengen Wasserstoff ab, so daß sich ein Durchleiten dieses Gases erübrigt.

10—20 mg Substanz werden mit ungefähr 1 g Zinkstaub gut gemischt (bei Anwendung von etwas mehr Substanz ist die Ausbeute kaum größer). Die Destillation erfolgt in gewöhnlichen Glasröhren von etwa 20 cm Länge und 6 mm lichter Weite; die Röhren sind an der einen Seite ausgezogen und zugeschmolzen, an der anderen offen. Es wird zunächst ein Asbeststopfen bis zur verjüngten Stelle eingeführt, so daß diese selbst frei bleibt und hierauf die Zinkstaub-Substanzmischung eingetragen. Nachdem ein kleiner Gang geklopft ist, wird, mit der Flamme vom Asbeststopfen ausgehend, langsam erhitzt, nach dem offenen Ende fortschreitend. Zum Schluß wird die ganze Zinkstaubschicht mit rauschender Flamme kurz geglüht. Der Kohlenwasserstoff destilliert in die Kapillare und vor die Zinkstaubschicht als fast farbloser Öltropfen, welcher sofort krystallinisch erstarrt. Die Destillation ist in etwa 5 Minuten beendigt.

Man sprengt die Röhren und die Spitzen kurz vor dem erstarrten Destillat ab und extrahiert am Rückflußkühler einigemale mit Äther; die blau fluoreszierende ätherische Lösung wird filtriert.

Nach dem Einengen scheidet sich der Kohlenwasserstoff in farblosen Krystallen ab, welche aus wenig Eisessig umkrystallisiert werden. Ausbeute 28 mg umkrystallisierte Substanz aus 1 g Atromentin. Schmelzp. 202—203°, bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig keine Erhöhung. Der Kohlenwasserstoff krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in farblosen, spitzen Rauten, welche bei Dunkelfeldbeleuchtung lebhaft fluoreszieren.

Mischschmelzp. mit β-Methylanthracen vom Schmelzp. 203—204°: 27° Depr.
„ „ 1,3-Dimethylanthracen „ 202°: 22° Depression.

Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur über P_2O_5 konstant getrocknet.

3,598 mg Subst.: 12,355 mg CO_2; 2,030 mg H_2O; 4,147 mg Subst.: 14,295 mg CO_2, 2,320 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}$	Ber. C 93,75	H 6,25
$C_{16}H_{14}$	„ 93,16	„ 6,84
	Gef. „ 93,72, 94,00	„ 6,30, 6,26.

Molekularbestimmung nach Rast:

1,404 mg Subst. in 9,718 mg Campher: Depression 29° und 30°.

$C_{15}H_{12}$	Ber. 192,2	Gef. 197,6,	204,4.

Digitized by Google

Notiz über eine Mikro-Acetylbestimmung;

von denselben.

Die übliche Acetylbestimmung geht von 0,2—0,3 g Substanz aus. Bei der vorstehenden Arbeit mußten Acetylbestimmungen mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt werden. Hierfür hat sich der in der Fig. 2 abgebildete Apparat gut bewährt.

Es handelt sich im wesentlichen um den Wasserstoff-Destillations-Apparat für kleine Substanzmengen von Pozzi.[1]) Die Acetylbestimmung nach R. Meyer[2]) (Verseifen der Substanz, Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillation der Essigsäure mit Wasserdampf) konnte mit dem hier beschriebenen Apparat auf Substanzmengen von 10—20 mg angewandt werden.

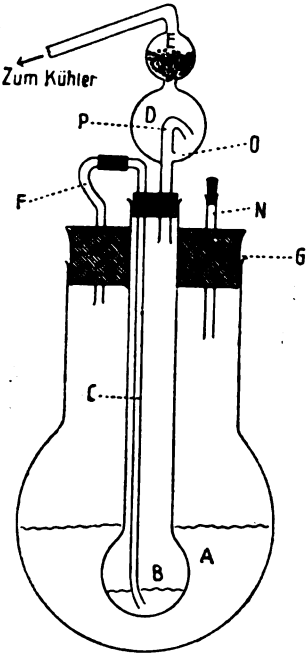


Fig. 2.

Die Verseifung der Substanz erfolgt im Einsatzkolben *B*, an welchem der Gummistopfen *G* mit Rohr *F* immer befestigt bleibt. Der äußere Kolben *A* und Aufsatz *D E* wird erst bei der Wasserdampf-Destillation verwendet. Die Substanz wird mit einer Pregl schen Pastillenpresse zu einer kleinen Pastille geformt, welche auf einer gewöhnlichen Analysenwage genau abgewogen und in den Kolben *B* eingetragen wird. Eine Mikrowägung ist natürlich vorzuziehen, aber nicht erforderlich. Nach Zugabe der 10 fachen Gewichtsmenge von festem Baryumhydroxyd und von 2—3 ccm Wasser setzt man einen kleinen Rückflußkühler auf. Zur Verseifung wird auf einem Asbestnetz mit einer kleinen Flamme $^3/_4$—2 Stunden erhitzt, je nach Menge und Verseifbarkeit der Substanz. Es empfiehlt sich hierbei, den Kolben mit einem Tuch zu umwickeln, damit die Wände von der Flüssigkeit gut bespült werden. Nach dem Erkalten säuert man unter sehr guter Kühlung mit 1 ccm Phosphorsäure (1,70) vorsichtig an. Man setzt nun den Kolben *B* nach Entfernung des Rückflußkühlers in den Kolben *A* ein, in welchem sich frisch ausgekochtes, destilliertes Wasser und einige Siedesteine befinden, setzt Aufsatz *D E* auf Kolben *B* und verbindet rasch mit einem Kühler, gleichzeitig Rohr *C* mit Rohr *F*. Als Vorlage dient eine kleine Saugflasche, die mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen ist. Das Sicherheitsröhrchen *N* wird erst bei Beginn der Dampfentwicklung ver-

[1]) Pozzi-Escot, Bl. (3) 932 (1904).

[2]) R. Meyer, B. 38, 3956 (1905).

Digitized by Google

schlossen. Bei etwa 10 mg abgespaltener Essigsäure destilliert man ungefähr 20—25 Minuten. Die Hauptmenge geht zwar in den ersten 5 Minuten über; anfänglich wurden aber bei etwa 10—15 Minuten Destillationsdauer zu niedrige Werte erhalten. Sollte nach Beendigung der Destillation der Tropfen am Ende des Aufsatzrohrs sauer reagieren, so ist die Bestimmung natürlich zu verwerfen. Das Destillat beträgt durchschnittlich 30—40 ccm. Ein zu langes Destillieren muß vermieden werden, da in sehr verdünnten Lösungen der Neutralpunkt schwerer zu definieren ist. Ohne den Aufsatz *D E* werden leicht Spuren Phosphorsäure mitgerissen, die bei der geringen Menge der Essigsäure bei der Titration einen Fehler von einigen Prozenten ausmachen können. Die Kugel *D* enthält am unteren Ende des gebogenen Röhrchens *P* ein kleines Loch *O*, durch welches das angesammelte Destillat zurückfließen kann. Von Zeit zu Zeit unterstützt man das Abfließen durch kurzes Lüften des Stopfens bei *N*.

Die überdestillierte Essigsäure titriert man mit $^n/_{50}$-Natronlauge, welche nach Pregl[1]) Angabe mit Phenolphthalein gefärbt ist. Zur Titration dient eine in $^1/_{20}$ ccm geteilte Bürette. Für die Titration selbst sind die Vorschriften Pregls[1]) genau zu beachten. Bei einiger Übung beträgt die Fehlergrenze etwa $^1/_2$ Proc. Da die in Frage kommenden theoretischen Werte fast immer um mehrere Prozente auseinanderliegen, ist die Mikrobestimmung wohl für die meisten Fälle ausreichend.

Substanz	Substanzmenge in mg	Verbrauch an ccm $^n/_{50}$-NaOH	Acetyl	
			ber.	gef.
Octacetylmaltose .	7,4	4,35	50,74	50,60
	11,0	6,45		50,46
Hexacetylmaltal .	18,0	9,55	46,07	45,56
	13,846	7,35		45,69
Phenacetin . . .	20,0	5,55	24,02	23,83
	17,7	4,68		23,40
Diacetylalizarin .	14,4	4,37	26,52	26,12

[1]) F. Pregl, Die quantitative org. Mikroanalyse (1923) S. 175.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

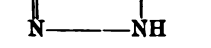
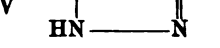
Über das 3,4-Dimethoxyphenyl-pyrazolin aus Catechin;

von *Karl Freudenberg* und *Hans Fikentscher.*

(Eingelaufen am 16. August 1924.)

Unlängst wurde beim Abbau des Toluolsulfo-tetramethyl-catechins mit Hydrazin ein 3,4-Dimethoxyphenyl-pyrazolin gefaßt.[1]) Da sich das gleiche Produkt aus 3,4-Dimethoxy-zimtaldehyd (I) mit Hydrazin gewinnen ließ, waren wir im Zweifel, ob wir die Formel III oder IV wählen sollten. III würde die Entstehung aus dem Dimethoxy-zimtaldehyd zum Ausdruck bringen und der üblichen Formulierung des Phenyl-pyrazolins entsprechen, von dem kein Δ-Isomeres bekannt ist. Wir entschieden uns dennoch für die Konstitution IV. Es hat sich jetzt gezeigt, daß diese Wahl richtig ist, denn dasselbe Pyrazolin entsteht auch bei der Einwirkung von Hydrazin auf β-Chlorpropionyl-veratrol (II). Die Formel III und IV sind also nach der Synthese gleichberechtigt.

I $CHO.CH{=}CH.C_6H_3(OCH_3)_2$, II $CH_2Cl.CH_2.CO.C_6H_3(OCH_3)_2$,

III  , IV  .

Es ist anzunehmen, daß aus Dimethoxy-zimtaldehyd (I) und Hydrazin zunächst das Pyrazolin III entsteht, dessen Lückenbindung sofort in die Nachbarschaft zum Benzolkern wandert, wobei das Pyrazolin IV entsteht, das ohne Zweifel die beständigere Form ist. Die Substanz ist als 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-pyrazolin zu bezeichnen.

β-Chlorpropionyl-veratrol (II).

5,9 g β-Chlorpropionylchlorid und 6,9 g zerriebenes Aluminiumchlorid werden mit etwa 5 ccm trockenem Schwefelkohlen-

[1]) K. Freudenberg, L. Orthner und H. Fikentscher, A. 436, 286 (1924).

Digitized by Google

stoff versetzt und geschüttelt. Es bilden sich dabei große Krystalle der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung des Säurechlorids. Durch Hinzufügen einer Lösung von 7,2 g Veratrol in 10 ccm Schwefelkohlenstoff verschwinden diese Krystalle allmählich unter Salzsäureentwicklung, die schon in der Kälte einsetzt. Nach $^1/_2$ stündiger Erwärmung auf dem Wasserbad wird mit Eis zersetzt und der Rückstand wiederholt aus viel Methylalkohol oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Die schwach gelblich gefärbten Krystalle schmelzen bei 114°. Die Ausbeute beträgt 7,5 g = 70 Proc. der Theorie, auf das Säurechlorid berechnet.

0,2144 g Subst.: 0,4520 g CO_2, 0,1125 g H_2O. — 3,543 mg Subst.: 7,44 mg AgJ.

$C_{11}H_{13}O_3Cl$ (228,56)	Ber. C 57,75	H 5,73	OCH_3 27,14
	Gef. „ 57,52	„ 5,87	„ 27,75.

3,4-Dimethoxyphenyl-pyrazolin (IV).

0,5 g β-Chlorpropionyl-veratrol wurden in 5 ccm zum Sieden erhitztes, wasserfreies Hydrazin in kleinen Mengen eingetragen. Beim Abkühlen krystallisierte das Pyrazolin in langen, farblosen Nadeln, die bei 138° unter Gelbfärbung schmolzen. Durch den Mischschmelzpunkt und die Überführung in charakteristische Derivate (Pikrolonat und Nitrosopyrazolin) konnte die völlige Identität dieses Dimethoxyphenyl-pyrazolins mit dem aus Catechin und aus Dimethoxy-zimtaldehyd erhaltenen festgestellt werden.

Das Sulfat ist in kaltem Wasser schwer löslich. Kleine gedrungene Krystalle (aus Wasser Schmelzp. 202° unter Zersetzung).

Aus der essigsauren Lösung des Pyrazolins fällt mit wäßriger Pikrolonsäure das *Pikrolonat*, und zwar aus konzentrierten Lösungen in kleinen, gelben Nadeln, aus stark verdünnten, heißen Lösungen beim Abkühlen in langen, fadenförmigen, mehr orangefarbenen Krystallen aus, die sich aus sehr viel Äthylalkohol umkrystallisieren lassen. Schmelzp. 207—208°.

4,428 mg Subst.: 8,662 mg CO_2, 2,056 mg H_2O. — 4,237 mg Subst.: 0,693 ccm N (18°, 717 mm, 50-proc. KOH). — 3,117 mg Subst.: 3,097 mg AgJ.

$C_{21}H_{22}O_7N_6$ (470,23)	Ber. C 53,60	H 4,72	N 17,88	OCH_3 13,19
	Gef. „ 53,35	„ 5,20	„ 18,10	„ 13,13.

Aus salzsaurer Lösung setzt sich auf Zusatz von Natriumnitritlösung in der Kälte das *Nitrosoderivat* als fein krystallinischer Niederschlag ab;

Digitized by Google

aus viel Methylalkohol wird es in glitzernden Krystallen vom Schmelzp. 187° erhalten.

4,962 mg Subst.: 0,745 ccm N (18,5°, 754 mm, 50-proc. KOH).

$C_{11}H_{13}O_2N_3$ (235,1) Ber. N 17,88 Gef. N 17,44.

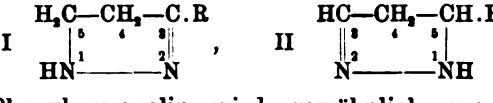
Dieselben Derivate entstehen aus dem Dimethoxyphenyl-pyrazolin, das aus Catechin oder Zimtaldehyd stammt (Mischproben).

Die Isomerie C-substituierter Pyrazoline;

von *Karl Freudenberg* und *Walter Stoll.*

Die Frage nach der Konstitution der Pyrazoline trat an uns heran, als es unlängst gelang, ein Catechinderivat in ein Pyrazolin zu verwandeln.[1]) Vorläufige Versuche haben ergeben, daß auch Verbindungen vom Typus der Flavanone mit Hydrazin in Pyrazoline übergehen. Die Reaktion wird ohne Zweifel noch mancherlei Anwendung finden und macht eine Studie über die Konstitution der Pyrazoline nötig.

Bei allen diesen Umsetzungen erhebt sich die Frage nach dem Sitz der Lückenbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff; haben die in Nachbarschaft zum Hydrazinrest substituierten Pyrazoline die Konstitution I oder II, können beide Isomere existieren oder nicht? Bei 3,5-disubstituierten Pyrazolinen lautet die Fragestellung entsprechend.



Das Phenyl-pyrazolin wird gewöhnlich aus Zimtaldehyd und Hydrazin hergestellt und daher nach II formuliert. Wir erhielten jedoch aus Vinyl-phenyl-keton $CH_2{=}CH.CO.C_6H_5$ das gleiche Produkt; nach der Synthese sind demnach die Formeln I und II gleichberechtigt. Ohne Frage ist I der Konjugation wegen vorzuziehen und die Substanz als 3-Phenyl-pyrazolin zu

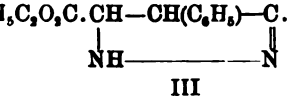
[1]) K. Freudenberg, L. Orthner u. H. Fikentscher, A. 436, 286 (1924).

Digitized by Google

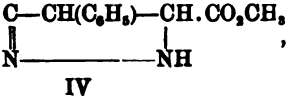
formulieren. Genau hiermit übereinstimmende Verhältnisse wurden beim (3,4-Dimethoxyphenyl)-pyrazolin (vorstehende Abhandlung) angetroffen. Somit ist bei den Monoaryl-pyrazolinen bisher nur die eine Form, und zwar das 3-Aryl-pyrazolin beobachtet worden.

Dennoch kommen *Δ*-Isomerien bei den Pyrazolinen vor. E. Buchner und C. v. d. Heide[1]) haben festgestellt, daß das 3-Carbomethoxy-4-phenyl-5-carbäthoxy-pyrazolin (III) vom 3-Carbäthoxy-4-phenyl-5-carbomethoxy-pyrazolin (IV) verschieden ist. Im Gegensatz zum 3-Phenylpyrazolin besitzt hier keiner der Substituenten in 3- oder 5-Stellung die Fähigkeit, die Lückenbindung vom anderen Substituenten weg an sich zu ziehen.

Dieselbe Erfahrung machten wir bei den 3,5-Diaryl-pyrazolinen, als wir einerseits 4-Methoxystyryl-phenyl-keton (V), andererseits Styryl-anisyl-keton (VI) mit Hydrazin umsetzten. Die entstehenden Pyrazoline VII und VIII sind deutlich verschieden; das gleiche finden wir für ihre 4-Oxyderivate, von denen das eine bereits bekannt ist.

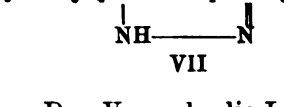


III



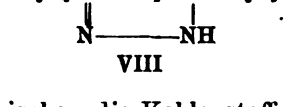
IV

V $H_3CO.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_6H_5$,



VII

VI $H_3CO.C_6H_4.CO.CH{=}CH.C_6H_5$,



VIII

Der Versuch, die Lückenbindung zwischen die Kohlenstoffatome 3 und 4 oder 4 und 5 zu legen, schlug fehl; aus dem Carbinol IX wurde das gewöhnliche 3,5-Diphenylpyrazolin (X) erhalten.

Überraschender ist schon, daß die beiden Phenyl-methyl-pyrazoline XI und XII nebeneinander bestehen. Das eine wurde aus dem Propenyl-phenyl-keton (XIII), das andere nach N. Kishner[2]) aus Benzalaceton (XIV) hergestellt.

---

[1]) B. 35, 31 (1902).
[2]) C. 1912, II, 1925.

Digitized by Google

IX $C_6H_5.C{\equiv}C.CH.OH.C_6H_5$, ⟶ X $C_6H_5.C(=N)-CH_2-CH(NH).C_6H_5$,

XIII $H_2C.CH{=}CH.CO.C_6H_5$, XIV $H_2C.CO.CH{=}CH.C_6H_5$,

XI $H_2C.CH-CH_2-C(=N).C_6H_5$ (NH), XII $H_2C.C(=N)-CH_2-CH(NH).C_6H_5$,

XV $H_2C.CH-CH_2-CH$ (HN, =N), XVI $H_2C.C(=N)-CH_2-CH_2$ (NH),

$C_6H_5.C{=}CH-C(=N).C_6H_4OCH_3$ (NH) identisch mit $C_6H_5.C(=N)-CH{=}C.C_6H_4OCH_3$ (NH).

XVII XVIII

Die Methylgruppe im Pyrazolin XII verhindert also, daß die Lückenbindung in die Konjugation zum Phenyl tritt.

Schließlich ergab sich, daß die beiden bekannten, bisher aber nicht verglichenen Methylpyrazoline, nämlich das 5-Methylpyrazolin (XV) aus Crotonaldehyd und das 3-Methylpyrazolin (XVI) aus β-Chloräthyl-methyl-keton $CH_3.CO.CH_2.CH_2Cl$ gleichfalls verschieden sind. *Somit ist die Δ-Isomerie C-substituierter Pyrazoline eine recht verbreitete Erscheinung.*

Bei den *Pyrazolen* ist sie jedoch in keinem Falle beobachtet worden; dementsprechend haben auch wir gefunden, daß 3-Phenyl-4-oxy-5-anisyl-pyrazolin sowie 3-Anisyl-4-oxy-5-phenyl-pyrazolin durch Wasserabgabe dasselbe 3(5)-Phenyl-5(3)-anisyl-pyrazol (XVII = XVIII) liefern, das auch aus Phenyl-anisoyl-acetylen entsteht. Erwähnt sei, daß 3,5-Diarylpyrazole aus Chalkondibromiden und Hydrazin synthetisiert werden können.

Versuche.

3-Phenyl-pyrazolin.

a) Aus Zimtaldehyd und Hydrazinhydrat nach N. Kishner[1]). Das *Pikrat* entsteht bei der Zusammengabe der benzolischen Lösungen der Komponenten. Nach wiederholter Krystallisation aus Methylalkohol schmilzt es bei 117—118° unter Zersetzung.

6,065 mg Subst.: 0,949 ccm N_2 (13°, 748 mm, 50-proc. KOH).

$C_{15}H_{13}O_7N_5$ (375,23) Ber. N 18,67 Gef. 18,39.

[1]) C. 1913, II, 2129.

Digitized by Google

Nitrosoderivat. Die Lösung des Phenyl-pyrazolins in Eisessig wird mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Wasser fällt nach einigen Minuten eine hellgelbe Krystallmasse, die aus Methylalkohol umkrystalliert wird. Schmelzp. 150°.

0,1041 g Subst.: 21,8 ccm N_2 (18°, 741 mm, 50-proc. KOH).

$C_9H_9ON_3$ (175,15) Ber. N 24,00 Gef. 23,95.

b) Aus Vinyl-phenyl-keton[1]). Das Keton wird in methylalkoholisches Hydrazinhydrat eingetropft und die Mischung 4 Stunden gekocht. Das Pyrazolin geht unter 13 mm bei 150° über, sein Nitrosoderivat schmilzt bei 150° (Mischprobe mit dem vorstehenden Präparat).

3-Phenyl-5-anisyl-pyrazolin (VII).

2 g p-Methoxystyryl-phenyl-keton (V)[2]) werden mit 3 g wasserfreiem Hydrazin 2 Stunden im Ölbad gekocht. Die Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen, das Pyrazolin flüchtig getrocknet, und, da es unbeständig ist, in Essigsäureanhydrid aufgekocht. Mit Wasser fällt das 1-Acetyl-derivat. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 109°.

0,1011 g Subst.: 8,1 ccm N_2 (16°, 759 mm, 50-proc. KOH).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ (294,25) Ber. N 9,52 Gef. 9,45.

3-Anisyl-5-phenyl-pyrazolin (VIII).

Seine 1-Acetylverbindung wird aus Styrylanisyl-keton (VI) wie die isomere hergestellt. Schmelzp. 134—135°.

0,1578 g Subst.: 12,3 ccm N_2 (13°, 767 mm, 50-proc. KOH).

Ber. N 9,52 Gef. N 9,39.

3-Phenyl-4-oxy-5-anisyl-pyrazolin

wurde im Anschluß an eine Vorschrift H. Jörlander[3]) aus *Anisyl-benzoyl-oxidoäthan* $CH_3OC_6H_4CHCHCOC_6H_5$ hergestellt.

Zur Bereitung dieses Zwischenproduktes wird Bromacetophenon und Anisaldehyd in alkoholischer Lösung bei 0° mit einer

[1]) F. Straus u. A. Berkow, A. 401, 121 (1913).

[2]) F. J. Pond, O. P. Maxwell u. G. M. Norman, Am. Soc. 21, 955 (1899); F. J. Pond, A. S. Shoffstall, Am. Soc. 22, 658 (1900).

[3]) B. 49, 2782 (1916).

Digitized by Google

Natriumäthylat-lösung versetzt. Nach 2 Stunden wird mit Wasser gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen, Schmelzp. 82—83°.

0,1942 g Subst.: 0,5390 g CO_2, 0,0988 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$ (254,19) Ber. C 75,56 H 5,55
Gef. „ 75,72 „ 5,69.

Zur Kondensation werden 3,5 g mit 2 ccm Hydrazinhydrat und 25 ccm Methylalkohol 5 Minuten gekocht. Beim Erkalten scheiden sich schöne Nadeln aus. Ausbeute 60 Proc. Schmelzpunkt 174—175° unter Zersetzung.

0,1128 g Subst.: 9,8 ccm N_2 (14°, 754 mm, 50-proc. KOH).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,23) Ber. N 10,45 Gef. N 10,30.

Das isomere *3-Anisyl-4-oxy-5-phenyl-pyrazolin* Jörlanders[1]) schmilzt fast ebenso (176—177°); das Gemisch beider zeigt jedoch eine starke Depression (Schmelzp. gegen 159°).

3,5-Diphenyl-pyrazolin (X).

3 g des Carbinols IX[2]) werden mit 3 ccm wasserfreiem Hydrazin im Ölbad 2 Stunden auf 130° erwärmt. Wasser fällt ein bald erstarrendes Öl. Die zersetzliche Substanz wird wie das 3-Phenyl-5-anisyl-pyrazolin mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt das *1-Acetyl-3,5-diphenyl-pyrazolin* bei 125°.

Zum Vergleich wurde das 3,5-Diphenyl-pyrazolin nach N. Kishner[3]) aus Benzal-acetophenon mit Hydrazin bereitet und acetyliert.

0,1537 g Subst.: 74,2 ccm N_2 (19°, 748 mm, 50-proc. KOH).

$C_{17}H_{16}ON_2$ (264,24) Ber. N 10,60 Gef. 10,63.

Die beiden Präparate wurden durch Schmelzpunkt und Mischprobe identisch befunden.

1-(p-Toluolsulfo)-3,5-diphenyl-pyrazolin. Die Mischung von 1 g Diphenylpyrazolin, 1.5 g Toluolsulfochlorid und 10 ccm Pyridin bleibt 24 Stunden stehen. Beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure fällt ein rotes Produkt, das bei wiederholter Krystallisation aus Methylalkohol farblos wird. Schmelzpunkt 187°.

[1]) a. a. O.
[2]) Ch. Moureu u. H. Desmots, C. r. 134, 355 (1902).
[3]) C. 1916, I, 1063.

Digitized by Google

0,1747 g Subst.: 0,4515 g CO_2, 0,0874 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2N_2S$ (376,35)	Ber. C 70,18	H 5,36
	Gef. „ 70,51	„ 5,59.

3-Methyl-5-phenyl-pyrazolin (XII)

wurde nach N. Kishner[1]) aus Benzalaceton hergestellt. Siedep.$_{16}$ = 159°. Zur besseren Kennzeichnung haben wir das Phenylcarbamid und das Benzoylderivat bereitet.

Harnstoffderivat. Äquivalente Mengen Pyrazolin und Phenylisocyanat werden in absolutem Äther zusammengebracht. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystalle ab, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 135°.

0,1412 g Subst.: 18,8 ccm N_2 (24°, 755 mm, 50-proc. KOH).

$C_{17}H_{17}ON_3$ (279,26)	Ber. N 15,05	Gef. N 15,20.

Benzoylderivat. Das Pyrazolin wird mit Benzoylchlorid und 2n-Natronlauge geschüttelt und das bald erstarrende Öl aus Essigester oder Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 137—138°.

0,1801 g Subst.: 17,0 ccm N_2 (23,5°, 750 mm, 50-proc. KOH).

$C_{17}H_{16}ON_2$ (264,24)	Ber. N 10,60	Gef. N 10,72.

3-Phenyl-5-methyl-pyrazolin (XI),

Das benötigte α-Propenyl-phenyl-keton (XIII) wurde nach der Vorschrift von H. Staudinger und N. Kon[2]) aus 9,5 g frisch destilliertem Acetaldehyd und 20 g Acetophenon durch Kondensation mit 6 Tropfen 50-proc. Kalilauge bereitet. Wir erhielten bei der Aufarbeitung unmittelbar das ungesättigte Keton, dessen Siedepunkt wir in genügender Übereinstimmung mit K. v. Auwers[3]) bei 126—128° (13 mm) fanden. Das Dibromid schmilzt, wie derselbe Autor angibt, bei 98—99°. Das Keton reagiert mit Hydrazinhydrat in methylalkoholischer Lösung lebhaft. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols fraktioniert man bei 13 mm; das Produkt siedet bei 158—159°. Das *Carbanilid* schmilzt bei 126°, sein Gemisch mit dem Isomeren bei 114°.

0,1283 g Subst.: 17,0 ccm N_2 (24,5°, 757 mm, 50-proc. KOH).

$C_{17}H_{17}ON_3$ (279,26)	Ber. N 15,05	Gef. 15,14.

Die Benzoylierung führt zu einem Produkt vom Schmelzpunkt 214° und gänzlich andern Eigenschaften als sie das

[1]) C. 1912, II, 1925. [2]) A. 384, 124 (1911).
[3]) B. 54, 998 (1921).

Digitized by Google

Isomere besitzt. Die Analyse ergab 74,3 Proc. C, 5,0 Proc. H, 6,5 Proc. N; demnach ist auch die Zusammensetzung völlig anders. Offenbar ist unter Ringöffnung mehr als ein Benzoyl eingetreten.

5-Methyl-pyrazolin (XV).

Das aus Crotonaldehyd[1]) hergestellte Präparat wird mit der methylalkoholischen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Das bald ausfallende Pikrat wird aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 126°.

0,1026 g Subst.: 19,7 ccm N_2 (22°, 756 mm, 50-proc. KOH).

$C_{10}H_{11}O_7N_5$ (313,19) Ber. N 22,37 Gef. N 22,10

Phenylharnstoffderivat. 5-Methylpyrazolin und Phenylisocyanat vereinigen sich in Äther zu einem farblosen Harnstoff, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Schmelzp. 127°.

0,1147 g Subst.: 20,8 ccm N_2 (22°, 754 mm, 50-proc. KOH).

$C_{11}H_{13}ON_3$ (203,19) Ber. N 20,69 Gef. N 20,82.

3-Methyl-pyrazolin (XVI).

wurde nach M. Maire[2]) aus β-Chloräthyl-methylketon hergestellt. Das Pikrat schmilzt bei 153°, also 27° höher als das *Pikrat* des Isomeren; der Mischschmelzpunkt liegt unter 118°.

Der zugehörige Phenylharnstoff bildet farblose Tafeln, Schmelzpunkt 109° also 18° tiefer als das Isomere; Mischprobe: gegen 92°.

2,045 mg Subst.: 0,363 ccm N_2 (21°, 754 mm, 50-proc. KOH).

$C_{11}H_{13}ON_3$ (203,19) Ber. N 20,69 Gef. N 20,45.

3-(5)-Phenyl-5-(3)-anisyl-pyrazol (XVII, XVIII).

Das oben beschriebene 3-Phenyl-4-oxy-5-anisyl-pyrazolin läßt sich ebenso, wie dies H. Jörlander an dem isomeren Pyrazolin ausführte, durch Kochen in Eisessig in das in der Überschrift genannte Pyrazol überführen. Das von Ch. Moureu und M. Brachin[3]) beschriebene, aus Phenyl-anisoyl-acetylen mit Hydrazin bereitete Pyrazol ist trotz der anders lautenden Schmelzpunktangabe der Verfasser mit Jörlanders und

[1]) R. v. Rothenburg, J. pr. 52, 52 (1893).
[2]) Bl. (4) 3, 279 (1908); C. 1908, I, 1614.
[3]) C. r. 136, 1264 (1903); C. 1903, II, 122.

Digitized by Google

unserm Produkt identisch, wie die übereinstimmenden Schmelzpunkte (159—160°) und Mischschmelzpunkte ergeben haben.

Chalkondibromid und Hydrazin.

2 g Bromid[1]), 20 ccm Methylalkohol und 1 ccm wasserfreies Hydrazin werden gekocht, bis alles Bromid gelöst ist. Auf Zugabe von viel Wasser fällt 0,5 g 3,5-Diphenyl-pyrazol, das mit dem nach L. Knorr und P. Duden[2]) aus Dibenzoylmethan bereiteten keine Schmelzpunktsdepression gibt. Das gleiche gilt für die Acetylderivate.[3])

Wird wenig Methylalkohol verwendet, so verläuft die Reaktion sehr heftig unter Bildung von 3,5-Diphenyl-pyrazolin. Demnach wird unter der Wirkung des Hydrazins das Dibromid hier zum Chalkon reduziert, das alsdann unter Pyrazolinbildung reagiert.

Hamameli-tannin. III;

von *Karl Freudenberg* und *Franz Blümmel.*

17. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen[4]).

(Eingelaufen am 21. August 1924.)

In den beiden früheren Mitteilungen über das Hamamelitannin, den krystallisierten Gerbstoff aus Hamamelis virginica, war festgestellt worden, daß dem Molekül ein Zucker zugrunde liegt, der an zwei Hydroxylen je einen Gallussäurerest in Esterbindung trägt. Mit Hilfe des enzymatischen Gerbstoffabbaus,

[1]) J. Wislicenus, A. 308, 223 (1899).
[2]) B. 26, 115 (1893). [3]) O. Widmann. B. 49, 483 (1916).
[4]) 16. Miteilung: A. 437, 274 (1924), frühere Mitteilungen über Hamameli-tannin: K. Freudenberg, B. 52, 177 (1919); K. Freudenberg u. D. Peters, B. 53, 953 (1920).

Digitized by Google

dessen Technik an eben diesem Gerbstoff entwickelt wurde, konnte der Zucker schließlich in leidlich einheitlicher Form isoliert und als eine neuartige Aldose, wahrscheinlich aus der Reihe der Hexosen, charakterisiert werden. Unbeantwortet blieb jedoch die Frage, ob damit alle Spaltstücke gefaßt waren und welcher Art der Zucker ist. Sogar die Elementarzusammensetzung des Gerbstoffs war noch nicht ganz geklärt.

Das frühere Gewinnungsverfahren, das mit Aufwand vieler Extraktionsmittel im besten Falle bis zu 16 g Rohgerbstoff auf einmal zu bereiten erlaubte, mußte verlassen werden, als die Bereitung größerer Mengen nötig wurde. Wir erschöpfen jetzt[1]) die Rinde zunächst mit Aceton, führen den in Lösung gegangenen Gerbstoff in Wasser über und entfetten die Lösung durch Vakuumextraktion mit Benzol. Alsdann wird der Gerbstoff der wäßrigen Lösung bei Unterdruck mit Essigäther entzogen und schließlich in Wasser zur Krystallisation gebracht. Mit zunehmender Reinheit neigt der als Rohprodukt nicht schlecht krystallisierende Gerbstoff immer mehr zur Bildung von Gallerten. Erst wenn mit Hilfe von Bleiacetat sowie durch fraktionierte Fällung aus Aceton mit Hilfe von Benzol eine letzte, offenbar geringfügige Beimengung entfernt ist, krystallisiert er regelmäßig und einheitlich in seidenglänzenden Nadeln.

Seine Zusammensetzung wurde im Kohlenstoff und Wasserstoff um einige Zehntelprocente niedriger gefunden als früher und stimmt jetzt genau auf eine Digalloyl-hexose.

Es scheint, daß die Carbonylgruppe des Zuckers im Gerbstoffe nicht besetzt ist, denn er verhält sich gegen fuchsinschweflige Säure genau wie Glucose. Wäre ein Gallussäurerest an das 1-Hydroxyl des Zuckers, d. h. an die Carbonylgruppe gebunden, so würde es eine Sonderstellung einnehmen, die sich irgendwie bemerkbar machen müßte; hierfür fehlt aber das geringste Anzeichen. Beim Abbau des Gerbstoffs mit Tannase entstehen Gallussäure und Zucker recht genau in dem für eine Digalloyl-hexose geforderten Mengenverhältnis.

Der Zucker bildet kein Osazon. Auch Furfurol, Lävulinsäure, Schleim- und Zuckersäure werden nicht erhalten. Mit p-Nitrophenyl-hydrazin entsteht ein schön krystallisierendes Hydrazon[2]), in dem sich der Zucker als Hexose zu erkennen gibt. Mit dem Hydrazid der p-Toluolsulfosäure wird ein ana-

[1]) Die Darstellung des Gerbstoffs wurde von Herrn Dr. E. Vollbrecht ausgearbeitet.

[2]) Zuerst von Frl. Dr. M. Cahn aufgefunden.

Digitized by Google

loges Kondensationsprodukt erhalten. Auch Glucose liefert mit diesem Hydrazinderivat ein schönes Hydrazon, aus dem der Zucker mit Benzaldehyd leicht regeneriert werden kann.

Nach A. Blanchetière[1]) mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Calciumcarbonat gekocht, geht der Zucker in das nicht krystallisierende Calciumsalz einer Hexonsäure über, aus dem die Säure als Sirup gewonnen wird. Ihr Ammoniumsalz krystallisiert leicht. Auch das Phenylhydrazid und p-Toluolsulfohydrazid der Säure wurde schön krystallisiert erhalten. Bemerkt sei, daß auch die Gluconsäure sehr leicht ein krystallines Toluolsulfohydrazid derselben Zusammensetzung in guter Ausbeute bildet. Nach diesen günstigen Erfahrungen scheint im p-Toluolsulfohydrazin ein brauchbares neues Reagens für die Zuckerchemie gefunden zu sein.

Der Zucker ist damit als Aldo-hexose gekennzeichnet. Von allen bekannten Hexosen unterscheidet er sich durch sein Unvermögen, Osazone zu bilden. Auch das Nitrophenyl-hydrazon des Zuckers und das Phenylhydrazid der Säure stimmt mit keinem der bekannten Zuckerderivate überein. Wir vermuten daher im Hamamelis-zucker eine verzweigte Hexose vom Typus I oder II.

$$CH_2OH.COH(C\overset{H}{O}).CHOH.CHOH.CH_2OH \quad (I),$$

$$CH_2OH.CHOH.COH(C\overset{H}{O}).CHOH.CH_2OH \quad (II),$$

$$COOH.CHOH.COH(COOH).CHOH.COOH \quad (III),$$

$$CH_2OH.CHOH.COH(COOH).CHOH.CH_2OH \quad (IV).$$

Die weitere Aufklärung ist von der Oxydation mit Salpetersäure zu erwarten. Es zeigte sich zunächst, daß die Hexonsäure auch mit diesem Oxydationsmittel glatt entsteht, selbst wenn es unter denselben Bedingungen angewendet wird, die aus Glucose Zuckersäure liefern. Die weitere Oxydation sollte im Falle I über eine kaum beständige Tartronsäure hinweg eine Trioxyglutarsäure oder eine Weinsäure ergeben, im Falle II dagegen eine Dioxycitronensäure (III), die ihrerseits nicht allzuschwer zu Oxalsäure weiteroxydiert werden müßte. Unsere Versuchsergebnisse scheinen auf den Fall II hinzuweisen. Zunächst erweist sich die Hexonsäure, die alsdann nach IV zu

[1]) Bl. (4) 33, 345 (1923).

Digitized by Google

formulieren wäre, als auffallend beständig gegenüber Salpetersäure, was allerdings weder zugunsten der einen noch der andern Formel gedeutet werden kann; die Anteile der Säure jedoch, die verändert werden, treten nur als Oxalsäure auf, auch unter Bedingungen, bei denen die Trioxyglutarsäuren und die Weinsäuren erhalten bleiben sollten. Bei einem kleinen Versuche sind wir auf ein Produkt gestoßen, das mit Ammoniak eine Verbindung von der Formel des Triamids einer Dioxycitronensäure (III) ergab und mit Phenylhydrazin sowie Toluolsulfohydrazin entsprechende Trihydrazide lieferte. Wir konnten feststellen, daß diese Verbindungen weder die fast ebenso zusammengesetzten Derivate der Glykolsäure noch solche einer der Weinsäuren waren. Im übrigen ist es uns noch nicht gelungen, die Bedingungen dieses roh ausgeführten Vorversuches wieder zu treffen.

Wenn somit die Formel II des Zuckers zwar noch der Bestätigung bedarf, so sei doch auf eine weitere Folgerung aus dieser Auffassung hingewiesen: sie erlaubt die völlig gleichmäßige Unterbringung der beiden Gallussäure-reste, entweder an den beiden primären oder den sekundären Hydroxylen, und erfüllt somit eine oben ausgesprochene Erwartung.

Versuche.

Darstellung des Hamameli-tannins.

20 kg grob gemahlener Rinde werden mit kaltem Aceton erschöpft. Die Extrakte werden vorsichtig, zuletzt bei Unterdruck auf 4 Liter eingeengt. Die Lösung wird bei vermindertem Druck[1]) mit Benzol extrahiert, bis dieses farblos abläuft. Das Benzol entfernt große Mengen dunkel gefärbter Harze und fettiger Substanzen. Das der extrahierten Flüssigkeit noch anhaftende Benzol wird bei Unterdruck abgedampft. Nunmehr wird die schwarze sirupöse Flüssigkeit bis zu 140 Stunden bei Unterdruck mit Essigäther extrahiert. Um eine allzulange Berührung des Hamamelitannins mit dem Essigäther zu vermeiden, wird das den Extrakt enthaltende Gefäß nach je 20 Stunden ausgewechselt; der letzte 20-stündige Extrakt darf bei der im folgenden beschriebenen Aufarbeitung keine Krystallisation von Hamameli-tannin mehr liefern. Die Extrakte werden im Vakuum eingeengt, mit Wasser versetzt und wiederum zur Entfernung der letzten Spuren des Essigäthers konzentriert, alsdann vereinigt und mit Wasser auf 3 Liter verdünnt. Man gibt unter gelindem Erwärmen so lange Talk in

[1]) A. 429, 290 (1922).

Digitized by Google

kleinen Portionen zu, bis sich dieser nicht mehr anfärbt und eine filtrierte Probe keine Trübung mehr zeigt. Nach der Filtration wird tropfenweise 10-proc. Bleiacetatlösung zugesetzt, bis auf den anfangs ausfallenden, sehr dunklen Niederschlag hellgelbe Fällungen folgen. Dazu sind 30—40 ccm nötig. In dem Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme das Blei gefällt. Die filtrierte Lösung wird bei Unterdruck zum dünnflüssigen Sirup eingeengt, der meist über Nacht zum Krystallbrei erstarrt. Durch Rühren wird die Krystallisation beschleunigt, die erst nach 4—6-tägigem Stehen auf Eis beendet ist. Das Krystallisat wird so lange mit Eiswasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Mutterlaugen enthalten noch geringe Mengen von Hamameli-tannin. Sie werden mit der letzten, nicht mehr krystallisierenden Essigätherfraktion vereinigt, im Vakuum bis zur Konsistenz der konzentrierten Schwefelsäure eingeengt und erneut 20 Stunden mit Essigäther extrahiert. Bei der Anfarbeitung wird noch ein geringes Krystallisat erhalten. Die Ausbeute an krystallwasserfreiem Material beträgt 260 g, d. i. 1,3 Proc. der Rinde.

Das Rohprodukt wird zunächst aus 30 Teilen Wasser umkrystallisiert (impfen!), im Vakuumtrockenschrank durch sehr langsames Anwärmen entwässert, in der 3—4-fachen Menge Aceton gelöst und mit Benzol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einigen Stunden wird die überstehende klare Lösung durch ein trocknes Filter vom Bodensatz abgegossen und mit wenig Tonerde geklärt, das organische Lösungsmittel bei Unterdruck verjagt (nicht über 40°) und der Rückstand aus 30 Teilen Wasser krystallisiert. Der Bodensatz, der noch eine erhebliche Gerbstoffmenge enthält, wird noch einige Male auf die gleiche Weise behandelt. Das Tannin fällt, auf diese Weise gereinigt, in farblosen langen Nadeln aus. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° unter 12 mm Druck ihr Krystallwasser.

$C_{20}H_{20}O_{14}.6\,H_2O$ Ber. H_2O 18,25
Gef. „ 17,90, 17,75.

0,1863 g, 0,1618 g entwässerte Subst.: 0,3381 g, 0,2944 g CO_2, 0,0692 g, 0,0624 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_{14}$ (484,26) Ber. C 49,58 H 4,16
Gef. „ 49,51, 49,64 „ 4,15, 4,31.

$[\alpha]_{5}^{21}{}_{8}$ in Wasser (2 Proc.) $= +35{,}7°$ (Beleg 1).

In 50-proc. Aceton beträgt die Drehung etwa die Hälfte.

In der Kälte wird fuchsin-schweflige Säure nicht verändert. In der Wärme färbt der Gerbstoff die Lösung jedoch lebhaft rot, genau wie Glucose; die fuchsin-schweflige Säure allein färbt sich unter den gleichen Bedingungen nur rosa.

Der Gerbstoff ist acetyl- und methoxylfrei und enthält keinen Stickstoff.

Abbau des Hamameli-tannins.

Eine Gerbstoffmenge, die 10 g Trockensubstanz entspricht, wird in 2 Litern Wasser gelöst; in einigen ccm dieser Flüssig-

Digitized by Google

keit werden 0,2 g Tannase vom Spaltwert 35[1]) aufgenommen. Von Tannase mit schlechterem Spaltvermögen muß entsprechend mehr genommen werden. Die Lösungen werden vereinigt und bei 33° aufbewahrt. Die erste Titration[2]) wird nach 5 Tagen ausgeführt; in einzelnen Fällen ist der Abbau schon beendet (20 ccm der Lösung verbrauchen alsdann 16,7 ccm $^n/_{40}$-Lauge), meistens muß die Lösung noch einige Tage stehen, bis die Säurezunahme aufhört. Die Lösung wird bei Unterdruck eingeengt, bis die Gallussäure zu krystallisieren beginnt; nach Einstellen in Eis wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser nachgewaschen und Mutterlauge nebst Waschwasser im Apparat 24 Stunden ausgeäthert. Falls der Abbau nicht beendet war, wird die ausgeätherte Lösung vom Äther befreit, mit Wasser so weit verdünnt, daß sie $^1/_3$ Proc. gebundene Gallussäure enthält und erneut mit wenig Tannase behandelt. Die Gallussäure wird nach der Konzentration wiederum ausgeäthert. Sie wird vom Äther befreit, mit Wasser in ein gewogenes Schälchen gespült, an der Luft bei 20° eingetrocknet und mit einem Krystallwasser in Rechnung gestellt. Statt der für eine Digalloylhexose zu erwartenden 70,2 Proc. wurden 68,2—68,9 Proc. wasserfreie Gallussäure erhalten. Sie ist einheitlich und liefert bei der Acetylierung reine Triacetyl-gallussäure[3]) (Mischprobe).

Reinigung der Zuckerlösung.

Die vom Äther befreite Zuckerlösung wird mit Wasser verdünnt und 15 Stunden mit 1,5 g Tonerde in Berührung gelassen. Die filtrierte Lösung gibt jetzt meistens keine Reaktion mit Eisenchlorid mehr, sie wird im Vakuum bis zum dünnen Sirup eingeengt und in absolutem Alkohol aufgenommen. Die Tannase bleibt zurück, während der Zucker fast farblos in Lösung geht. Die alkoholische Lösung wird wieder mit Tonerde behandelt, verdampft und der Zucker in Wasser mit Talk geschüttelt. Die Lösung zeigt jetzt keine Eisenchlorid-reaktion mehr. 1 ccm wird im Schiffchen über Phosphorsäure-anhydrid bei 100° und 5 mm Druck getrocknet; aus dem Rückstand läßt sich die Gesamtausbeute an Zucker berechnen; statt 37,2 Proc.

[1]) K. Freudenberg und E. Vollbrecht, H. 116, 277 (1921).
[2]) ebenda, S. 281.
[3]) E. Fischer, M. Bergmann, W. Lipschitz, B. 51, 53 (1918).

Digitized by Google

werden 33,2 Proc. gefunden; der Verlust ist zur Hauptsache auf die Adsorption an der Tonerde zurückzuführen.

Zur Bestimmung der Drehung des Zuckers wurde analysenreiner Gerbstoff mit der besten Tannase (Spaltwert 20) zerlegt und die wäßrige Lösung nach Entfernung aller Beimengungen polarimetrisch gemessen. Zur Gehaltsbestimmung wurde 1,00 ccm abpipettiert, im Schiffchen getrocknet (zuletzt bei 65° und 1 mm Druck) und gewogen. Der Zucker war aschefrei. $[\alpha]_{5\,7\,8}^{2\,1} = -7{,}1°$ (Beleg 2).

p-Nitrophenyl-hydrazon des Hamamelis-zuckers.

p-Nitrophenyl-hydrazin wird in verdünnter Salzsäure gelöst, nach der Filtration mit Ammoniak gefällt und nach dem Trocknen im Extraktionsapparat aus Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 157—158°.

Ein Teil Zucker und ein Teil des Hydrazins werden in 10 Teilen Alkohol 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach einigem Stehen in der Kälte werden die Krystalle abgesaugt, mit Äther verrieben, auf Ton flüchtig getrocknet, alsdann mit wenig Eisessig verrieben und eine Stunde unter öfterem Umrühren darin belassen. Nun wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und aus wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle, Schmelzp. 165—166°, Ausbeute 45 Proc. der theoretischen Menge. Das Hydrazon wird bei 100° unter 13 mm getrocknet.

0,1543 g Subst.: 0,2589 g CO_2, 0,0767 g H_2O. — 0,1134 g Subst.: 13,0 ccm N (17°, 754 mm, 50-proc. KOH). — 0,2177 g Subst.: 25,0 ccm (17°, 755 mm, 50-proc. KOH). — 0,1478 g Subst.: 16,55 ccm (15°, 766 mm, 50-proc. KOH).

$C_{13}H_{17}O_7N_3$ (315,23)	Ber. C 45,70	H 5,44	N 13,34	
	Gef. „ 45,77	„ 5,56	„ 13,39,	13,43, 13,38.

Zahlreiche andere Analysen an Präparaten verschiedener Herkunft gaben dieselben Werte.

$[\alpha]_{5\,7\,8}^{2\,0}$ in Pyridin (4 Proc.) = + 144° (Beleg 3).

p-Toluolsulfo-hydrazin.

25 g p-Toluolsulfochlorid (aus Äther und Ligroin umkrystallisiert) werden in Benzol bis zur kalten Sättigung gelöst und mit 15 g mit wenig Wasser verdünntem Hydrazinhydrat versetzt. Die Reaktion setzt bald ein und muß gegebenenfalls durch Wasserkühlung gemildert werden. Man läßt einige

Digitized by Google

Zeit stehen, saugt die krystallinische Masse ab, trocknet und krystallisiert aus Wasser um. Schmelzp. 112°. Die Ausbeute ist sehr gut. Das p-Toluolsulfohydrazin krystallisiert in glänzenden Blättchen oder Nadeln, ist leicht löslich in Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, Pyridin, ferner auch in Säuren und Alkalien, schwer löslich in Benzol, etwas löslich in viel Petroläther; umkrystallisierbar aus heißem Wasser oder verdünnter Essigsäure.

0,2507 g Subst.: 31,85 ccm N (14,5°, 765,5 mm, 50-proc. KOH).

$C_7H_{10}O_2N_2S$ (186,20) Ber. N 15,05 Gef. N 15,19.

Acetyl-p-toluolsulfo-hydrazin. 1 g p-Toluolsulfohydrazin wird mit verdünnter Essigsäure 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und auf Eis gestellt. Es schießen große Krystalle in sternförmigen Büscheln an. Löslich in Eisessig, Aceton, Methylalkohol, Pyridin; unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin; in Äthylalkohol in der Kälte wenig, in der Hitze ganz löslich. Es wird aus sehr verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Schmelzp. 151°. Die Verbindung ist sehr schwer benetzbar. Ausbeute: 75 Proc. Theorie.

0,1611 g Subst.: 0,2786 g CO_2, 0,0794 g H_2O. — 0,1270 g Subst.: 0,2195 g CO_2, 0,0624 g H_2O. — 0,1225 g Subst.: 13,25 ccm N (24°, 756 mm, 50-proc. KOH).

$C_9H_{12}O_3N_2S$ (228,22)	Ber. C 47,34	H 5,30	N 12,28
	Gef. „ 47,18, 47,15	„ 5,51, 5,49	„ 12,36.

Benzal-(p-toluolsulfo)-hydrazon. ½ g p-Toluolsulfo-hydrazin wird mit ½ g Benzaldehyd in wäßriger Suspension versetzt und ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es fällt ein gelbliches Öl, das beim Abkühlen und Anreiben erstarrt und auf dem Tonteller getrocknet wird. Das Produkt ist in wenig heißem Alkohol löslich und fällt beim Abkühlen nur zum Teil wieder aus. Aus der Mutterlauge erhält man einen weiteren Teil durch Versetzen mit Wasser. Zur Reinigung wird erst in Alkohol gelöst und durch Zugabe von Wasser wieder gefällt, dann in Eisessig gelöst und wieder durch Wasser gefällt. Man erhält stäbchenförmige Krystalle, die in Äther leicht löslich sind. Schmelzp. 127—128°. Ausbeute 80 Proc. der Theorie.

0,1475 g Subst.: 0,3312 g CO_2, 0,0667 g H_2O. — 0,1613 g Subst.: 13,90 ccm N (12°, 757 mm, 50-proc. KOH).

$C_{14}H_{14}O_3N_2S$ (274,3)	Ber. C 61,27	H 5,14	N 10,22
	Gef. „ 61,25	„ 5,06	„ 10,28.

p-Toluolsulfo-hydrazon des Hamamelis-zuckers.

1,62 g Hamamelis-zucker werden mit der gleichen Menge p-Toluolsulfo-hydrazin mit 10 ccm Alkohol in einem Kölbchen

Digitized by Google

mit Steigrohr auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde erhitzt und dann auf Eis gestellt. Nach einigen Tagen krystallisieren weiße Nadeln aus, die sich zu Büscheln anordnen. Das Produkt läßt sich aus Wasser, Methyl- und Äthylalkohol umkrystallisieren, ebenso aus Eisessig, ist in Äther unlöslich, in Pyridin bereits in der Kälte löslich. Aus der Mutterlauge läßt sich noch eine weitere Menge gewinnen.

Ausbeute: Etwa 50 Proc. der Theorie. Schmelzpunkt der umkrystallisierten und im Vakuum getrockneten Verbindung = 155°.

0,1627 g Subst.: 0,2672 g CO_2, 0,0827 g H_2O. — 0,1434 g Subst.: 10,10 ccm N (17°, 752 mm, 50-proc. KOH).

$C_{13}H_{20}O_7N_2S$ (348,31)	Ber. C 44,81	H 5,79	N 8,04
	Gef. „ 44,80	„ 5,69	„ 8,21.

$[\alpha]_{5\,7\,8}^{2\,1}$ in Pyridin (6 Proc.) = + 76,1° (Beleg 4).

Abspaltung des Zuckers aus dem Hydrazon. Es wurde versucht, mittels Benzaldehyd den Hydrazinrest abzuspalten und den Zucker zu regenerieren, um ihn möglicherweise krystallisiert zu erhalten. 0,15 g p-Toluolsulfo-hydrazon des Zuckers werden in Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, darauf mit Wasser versetzt. Die oben beschriebene Benzalverbindung fällt erst als Öl aus, darauf krystallisiert sie. Nach dem Umkrystallisieren Schmelzp. 127°. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und bildet einen dicken, bräunlichen Sirup, krystallisierte aber bisher nicht.

p-Toluolsulfo-hydrazon der Glucose. 4 g Glucose werden mit 4 g p-Toluolsulfo-hydrazin in 80-proc. Pyridinlösung $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen krystallisiert langsam eine weiße Verbindung aus, die nach mehreren Stunden abgesaugt, mit Pyridin kalt verrieben und nochmals abgesaugt wird. Zur Reinigung kann aus Wasser oder Pyridin umkrystallisiert werden. Schmelzp. 179°. Zur völligen Entfernung von unverändertem Hydrazin wird das Produkt mit Eisessig verrieben und wieder aus Wasser, dem einige Tropfen Eisessig zugefügt werden, umkrystallisiert. Ausbeute etwa 55 Proc. der Theorie. Trocknung bei 100° und 12 mm.

0,1616 g Subst.: 0,2649 g CO_2, 0,0818 g H_2O. — 0,1752 g Subst.: 0,2877 g CO_2, 0,0895 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_7N_2S$ (348,31)	Ber. C 44,81		H 5,79
	Gef. „ 44,72, 44,80		„ 5,66, 5,72.

$[\alpha]_{5\,7\,8}^{2\,2}$ (5-proc. Lösung in Pyridin-Wasser 4:1) = − 9,59° (Beleg 5).

Digitized by Google

Spaltung. 2 g Glucose-(p-toluolsulfo)-hydrazon werden mit 40 ccm Wasser auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt und mit 0,6 g Benzaldehyd versetzt. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag, der sich bei $^1/_4$-stündigem Erhitzen als Öl absetzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, ausgeäthert, alsdann auf dem Wasserbad eingeengt und auf Eis gestellt. Nach dem Impfen mit Glucose erstarrt alles zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen wird.

Die getrocknete Glucose wurde zur Identifizierung möglichst rasch nach der Auflösung in Wasser polarisiert.

$[\alpha]_D^{18}$ nach 5 Min. = + 83,9°; nach 32 Stunden + 52,3°.

Die Drehung veränderte sich dann nicht mehr. Die abfiltrierte Benzalverbindung war mit dem oben beschriebenen Hydrazon vom Schmelzp. 127 bis 128° identisch.

Die Hexonsäure aus Hamamelis-zucker.

2,6 g Hamamelis-zucker, gelöst in 50 ccm Wasser, werden in einem nicht zu kleinen Kolben unter Rückfluß im Luftbade mit 12 g gelbem Quecksilberoxyd und 1,6 g Calciumcarbonat erhitzt. Etwa eintretendes Schäumen wird durch aufeinanderfolgende Zugabe von einigen Kubikzentimetern Alkohol gemäßigt. Das Quecksilberoxyd wird nach und nach dunkelgrün, die reduzierende Kraft der filtrierten Flüssigkeit vermindert sich gleichzeitig. Nach 24-stündigem Kochen filtriert man, wäscht den Niederschlag und erhält eine vollkommen neutrale, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die im Vakuum bis zur Sirupdicke eingeengt wird. Dann läßt man die Lösung langsam in Methylalkohol eintropfen, verreibt den Niederschlag und läßt ihn über Nacht in der Lösung stehen. Die Filtration muß rasch vor sich gehen und die Verbindung stets von Flüssigkeit bedeckt bleiben, bis mit trockenem Äther nachgewaschen ist, da sie Neigung zeigt, in Berührung mit dem Methylalkohol und der Luft zu zerfließen. Bisher ist es nicht gelungen, das Calciumsalz krystallinisch zu erhalten. Ausbeute aus 2,6 g Zucker: 2,3 g Ca-Salz.

Die Analyse ergab keine ganz stimmenden Werte. Trocknung bei 100° und 15 mm.

0,1344 g Subst.: 0,0492 g $CaSO_4$.

Ber. Ca 9,31 Gef. 10,78.

Digitized by Google

Versuche, das hexonsaure Calcium in Gegenwart von Essigsäure zu Derivaten der Hexonsäure umzusetzen, schlugen fehl. Mit Phenylhydrazin wurde dessen Acetylverbindung (Schmelzp. 128°), die sich unter diesen Umständen auffallend leicht bildet, erhalten und auch p-Toluolsulfo-hydrazin reagierte entsprechend.

Bessere Ergebnisse lieferte die freie Hexonsäure, die nach Ausfällung des Calciums mit Oxalsäure als Sirup erhalten wurde, der auch nach Monaten keine Anstalten zur Krystallisation macht.

Ammoniumsalz der Hexonsäure.

Die Säure wird in überschüssigem konz. Ammoniak gelöst. Nach einer Stunde wird von einigen Flocken abfiltriert und mit Methylalkohol versetzt. Das Ammoniumsalz krystallisiert langsam aus in strahlig angeordneten Büscheln. Es wird in wenig Wasser gelöst und durch Zugabe von Alkohol erneut zur Krystallisation gebracht. Schmelzp. 152°. Ausbeute über 90 Proc. Unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Pyridin; in Eisessig in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich; sehr löslich in kaltem Wasser und schwach mit Wasser verdünntem Pyridin. Bei 78° und 12 mm Druck getrocknet.

0,1209 g Subst.: 0,1486 g CO_2, 0,0777 g H_2O. — 5,334 mg; 0,315 ccm N (20°, 763 mm, 50 Proc. KOH). — 3,107 mg; 0,185 ccm N (21°, 758 mm). — 4,498 mg; 0,265 ccm N (20°, 761 mm).

Mit konz. Ammoniak erwärmt und wieder gefällt:

4,365 mg; 0,251 ccm N (16°, 763 mm). — 4,257 mg; 0,238 ccm N (19°, 754 mm).

$C_6H_{15}O_7N$ (213,16) Ber. C 33,79 H 7,09 N 6,57
Gef. „ 33,53 „ 7,19 „ 6,76, 6,76, 6,74, 6,68, 6,35.

$[\alpha]_{5\,7\,8}^{2\,2}$ in Wasser (10 Proc.) = — 3,9° (Beleg 6).

Phenylhydrazid der Hexonsäure.

$^1/_2$ g des Hexonsäuresirups wird mit wenig Wasser und der gleichen Menge Phenylhydrazin versetzt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen erfolgt Ausscheidung von Krystallen, die sich auf Eis während einer Stunde vermehren. Das etwas gelb gefärbte Produkt wird abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle behandelt. Beim Abkühlen scheiden sich rein weiße, silberglänzende Blättchen oder feine Nadeln aus. Die Substanz kann auch aus 90-proc. Alkohol umkrystallisiert werden. Sehr schwer löslich in abs. Alkohol

Digitized by Google

und Äther, löslich in heißem Eisessig. Schmelzp. 202—203°. Mischschmelzpunkt mit dem entsprechenden Gluconsäure-phenylhydrazid gegen 188°. Ausbeute etwa 80 Proc. der Theorie. Bei 100° und 12 mm getrocknet.

0,1216 g Subst.: 0,2238 g CO_2, 0,0726 g H_2O. — 6,858 mg; 0,592 ccm N (14°, 751,5 mm, 50-proc. KOH). — 8,348 mg; 0,748 ccm N (24°, 748 mm, 50-proc. KOH).

$C_{12}H_{16}O_6N_2$ (286,22) Ber. C 50,33 H 6,34 N 9,79
Gef. „ 50,21 „ 6,68 „ 9,95, 9,93.

Zur Polarisation diente eine warm bereitete 4-proc. Lösung in einem hälftigen Gemisch von 50-proc. wäßriger Essigsäure und Pyridin.

$[\alpha]_5^{22}{}_8 = +\ 35{,}2°$ (Beleg Nr. 7).

Auch aus der mit Salpetersäure bereiteten Oxydationsmasse des Zuckers wurde das *Phenylhydrazid der Hexonsäure* isoliert. 3 g Zucker wurden in 18 g Salpetersäure (1,15) 3 Tage bei 25° aufbewahrt. Alsdann wurde nachhaltig im Apparate unter gelegentlicher Erneuerung des Extraktionsmittels ausgeäthert, bis die Salpeter- und Oxalsäure nicht mehr nachweisbar waren. Zu der im Vakuum eingeengten Oxydationslösung wurde die gleiche Menge Phenylhydrazin zugegeben. Es fiel sofort ein braunes Öl; das Reaktionsgemisch wurde noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann auf Eis gestellt. Es bildeten sich feine Nadeln, die sich stark vermehrten, als etwas Äther zugefügt wurde. Die abfiltrierten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 202—203°. Bei 100° und 12 mm getrocknet.

15,461 mg Subst.: 1,374 ccm N (24°, 751 mm, 50-proc. KOH).
Gef. N 9,89

p-Toluolsulfo-hydrazid der Hexonsäure.

Gleiche Mengen Hexonsäuresirup und p-Toluolsulfo-hydrazin wurden mit wenig Wasser $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen fielen Krystalle aus, die in Alkohol und in Eisessig löslich waren und sich durch die Analyse als unverändertes p-Toluolsulfo-hydrazin erwiesen. Nach langem Stehen des verbleibenden Sirups krystallisierten büschelförmig angeordnete Nadeln, die sich nach Verreiben mit Alkohol vermehrten. Leicht löslich in Eisessig und Pyridin; schwer in kaltem Methyl-, Äthylalkohol und Äther. Umkrystallisierbar aus heißem Äthylalkohol. Schmelzp. 173° unter Zersetzung. Ausbeute etwa 75 Proc. der Theorie. Bei 100° und 12 mm getrocknet.

Digitized by Google

9,291 mg Subst.: 0,653 ccm N (23,5°, 753 mm, 50-proc. KOH).

$C_{18}H_{30}O_8N_2S$ (364,31) Ber. N 7,69 Gef. N 7,85

$[\alpha]_5^{22,2}$ in Pyridin (3 Proc.) = + 11,3° (Beleg Nr. 8).

Bei den Versuchen, die Hexonsäure mit Salpetersäure weiter zu oxydieren, wurde außer Oxalsäure nur unverändertes Ausgangsmaterial erhalten, selbst als die Salpetersäure bei 100° eingewirkt hatte. 1 g Zucker wurde mit 9 ccm Salpetersäure (1,15) 1 Stunde bei 25° und danach 4 Stunden bei 100° oxydiert. Die Lösung wurde mehrere Male nach Zusatz von wenig Wasser bis zur Bildung eines dünnen Sirups eingeengt, von Oxalsäure und Salpetersäure durch Extraktion mit Äther befreit, mit Phenylhydrazin versetzt und $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es fielen nach Zugabe von etwas Alkohol oder Äther feine Nadeln aus, die identisch mit dem Phenylhydrazid der Monocarbonsäure waren. Schmelzp. 202°. Mischschmelzp. 201°.

10,260 mg Subst.: 0,918 ccm N (21,5°, 751 mm, 50-proc. KOH).

Ber. N 9,79 Gef. N 10,05.

Dioxycitronensäure (?).

Nur bei folgendem Versuch, dessen Bedingungen wir nicht wieder getroffen haben, wurden andere Ergebnisse erhalten: 1 g Zuckersirup wurde mit 9 g Salpetersäure (1,15) zweimal 12 Stunden auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt. Zwischendurch blieb die Flüssigkeit 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt, einige Male mit Wasser versetzt, um allmählich die Salpetersäure zu vertreiben, und wieder eingeengt. Nun wurde ein Teil des Sirups, ohne den Rest der Salpetersäure zu vertreiben, bis zur schwachen alkalischen Reaktion mit konz. Ammoniak versetzt und auf Eis gestellt. Es krystallisierten feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich durch Zugabe von Äthyl- oder Methylalkohol vermehrten, aus den Alkoholen sich umkrystallisieren ließen, in Wasser und verdünntem Ammoniak löslich, in Äther und konz. Ammoniak unlöslich waren. Bei 210° wird die Verbindung etwas dunkler, schmilzt aber scharf bei 235°.

Digitized by Google

Belege für die optischen Angaben.

Nr.	Gesamtgewicht g	Krystallwasserfreie Substanz g	Dichte	l in dm	Lösungsmittel	t	α 633	α 578	α 546	α 436	[α] 633	[α] 578	[α] 546	[α] 436
1	10,152	0,2195	1,010	1	Wasser	21	—	+ 0,78	—	—	—	+ 35,7	—	—
2	10,345	1,1556	1,037	1	„	21	—	− 0,82	− 1,02	—	—	− 7,1	− 9,0	—
3	2,254	0,1013	1,003	1	Pyridin	20	—	+ 6,50	—	—	—	+ 144,2	—	—
4	1,199	0,0718	1,010	1	„	21	+ 3,34	+ 4,60	+ 5,08	—	+ 55,3	+ 76,1	+ 83,9	—
5	2,137	0,1149	1,009	1	80% Pyridin 20% Wasser	22	—	− 0,52	—	—	—	− 9,6	—	—
6	1,766	0,1644	1,039	1	Wasser	22	—	− 0,38	—	—	—	− 3,9	—	—
7	1,563	0,0614	1,055	1	25% Eisessig 25% Wasser 50% Pyridin	22	+ 1,00	+ 1,46	+ 1,52	—	+ 24,2	+ 35,2	+ 36,7	—
8	1,288	0,0409	1,000	1	Pyridin	22	—	+ 0,36	—	—	—	+ 11,3	—	—
9	2,646	0,1144	0,981	1	„	22	+ 1,30	+ 1,72	+ 1,98	+ 3,46	+ 30,6	+ 40,5	+ 46,7	+ 81,5

Digitized by Google

4,222 mg Subst.: 0,695 ccm N (14,5°, 751,5 mm, 50-proc. KOH). — 5,002 mg Subst.: 0,824 ccm N (14°, 750 mm, 50-proc. KOH).

Triamid $C_6H_{11}O_6N_3$ (221,2) Ber. N 19,00 Gef. N 18,94, 18,96

Es scheint sich also nicht das Ammoniumsalz, wie bei der Hexonsäure, sondern das Amid gebildet zu haben.

Tri-phenylhydrazid. Eine Probe des Säuresirups und eine etwas größere Menge Phenylhydrazin wurde mit wenig Wasser $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktion setzte sofort unter Bildung von braunen Flocken ein, die sich beim Erhitzen langsam lösten. Die Masse wurde mit Tierkohle entfärbt, filtriert und auf Eis gestellt. Erst nach Zusatz von wenig Alkohol fiel ein feiner krystallinischer Niederschlag aus, der nach einer Stunde abfiltriert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen wurde. Die erhaltenen silberglänzenden Blättchen wurden aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 187°.

4,572 mg Subst.: 0,674 ccm N (13,5°, 749 mm, 50-proc. KOH).

$C_{24}H_{26}O_6N_6$ (494,39) Ber. N 17,00 Gef. N 16,97.

Tri-(p-toluolsulfo-hydrazid). Eine Probe des Säuresirups wurde mit der gleichen Menge p-Toluolsulfo-hydrazin versetzt. Die Reaktion setzte sofort ein; beim $1^1/_2$-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbad erschien ein gelbes Öl. Auf Eis krystallisierte die Verbindung zu kugeligen Aggregaten vom Schmelzp. 71°. Infolge der geringen Menge konnte nicht umkrystallisiert werden. Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Tri-toluolsulfo-hydrazid stimmen.

4,778 mg Subst.: 0,488 ccm N (17,5°, 757 mm, 50-proc. KOH).

$C_{27}H_{32}O_{12}N_6S_3$ (728,64) Ber. N 11,54 Gef. N 11,72.

Neben der vermutlichen Tricarbonsäure enthielt der Sirup reichliche Mengen Oxalsäure.

Analog dem Hydrazid der Hexonsäure des Hamamelis-zuckers wurde das

p-Toluolsulfo-hydrazid der Gluconsäure

dargestellt. 2 g Gluconsäuresirup, der nach A. Blanchetière hergestellt ist, wird in wenig Alkohol mit der gleichen Menge p-Toluolsulfo-hydrazin versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen krystallisiert das Hydrazid in ganz feinen Nadeln, zu Büscheln vereinigt, aus, Schmelzp. 184°. Die Verbindung ist bereits rein, denn der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisieren aus 25-proc. Alkohol nicht mehr erhöht werden. Ausbeute: 60 Proc. der Theorie. Bei 100° und 12 mm getrocknet.

0,1261 g Subst.: 8,15 ccm N (18°, 756,5 mm, 50-proc. KOH). — 4,283 mg Subst.: 0,287 ccm N (19,5°, 762,5 mm, 50-proc. KOH). — 8,100 mg Subst.: 5,060 mg $BaSO_4$.

$C_{13}H_{20}O_8N_2S$ (364,31)	Ber. N 7,69	S 8,80
	Gef. „ 7,55, 7,69	„ 8,58.

$[\alpha]_5^{22}{}_{78}$ in Pyridin (4 Proc.) = + 40,5° (Beleg Nr. 9).

Digitized by Google

Isobornylan und einige seiner Derivate;

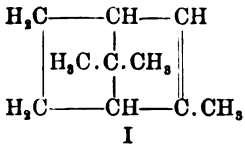
von *S. Nametkin.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der 2. Universität Moskau.]

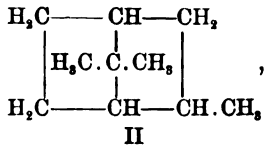
(Eingelaufen am 6. September 1924.)

Isobornylan (II) wurde von mir das eine von den theoretisch möglichen Dihydrofenchenen genannt[1]), und zwar derjenige bicyclische gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der zum ersten Male von N. Zelinsky[2]) durch Hydrogenisation nach P. Sabatier und Senderens aus dem semicyclischen D-l-Fenchen (III) erhalten worden ist. Die Konstitution des letzterwähnten Terpens ist schon längst dank O. Wallachs[3]) Arbeiten festgestellt und von Semmler[4]) mit der jetzt allgemein angenommenen Formel von Fenchon in Einklang gesetzt.

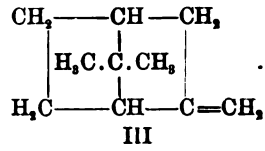
Das D-l-Fenchen selbst erhält man ziemlich leicht, aber seine vollständige Befreiung von Verunreinigungen, besonders von dem isomeren Kohlenwasserstoff (I), der die Doppelbindung im Ringe enthält, ist bis heute eine schwierige und kaum lösbare Aufgabe. . Um so interessanter schien uns derjenige Untersuchungsweg, der diesen Unterschied zwischen den genannten Isomeren (I und II) zum Verschwinden bringt, wie es bei normaler Hydrierung der Fall sein sollte.



I



II

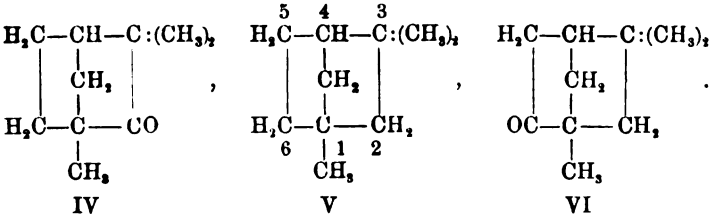


III

Die erste Aufgabe der Untersuchung bestand im Vergleich von Isobornylan mit dem isomeren bicyclischen Kohlenwasserstoff Fenchan (V), den man leicht nach N. Kishner[5]) und L. Wolff[6]), mit Hilfe katalytischer Zerlegung des Fenchonhydrazons gewinnen kann.

[1]) Ж. **47**, 1593 (1915). C. **1916** II, 253.
[2]) Ж. **36**, 770 (1904).
[3]) A. **302**, 377 (1898); **315**, 291 (1901).
[4]) Ätherische Öle II, 117.
[5]) Ж. **43**, 592 (1911). C. **1911** II, 363.
[6]) A. **394**, 96 (1912).

Digitized by Google



IV V VI

Die Untersuchungsmethode, die wir zum Studium von Fenchan und Isobornylan angewandt haben, ist die Nitrierungsmethode nach M. Konowaloff. Im allgemeinen führte uns der Vergleich dieser Kohlenwasserstoffe zu folgenden Resultaten.[1])

Schon die physikalischen Eigenschaften von Fenchan und Isobornylan — beide aus demselben Ausgangsmaterial, Fenchon (IV) dargestellt —, erwiesen sich als ganz verschieden, was mit den Literaturangaben vollständig übereinstimmt.

	Siedep.	d_4^{20}	n_{20}
Fenchan	149,2—149,5° (753 mm)	0,8317	1,4459
Isobornylan . . .	163,5—164,5° (753 mm)	0,8579	1,4590

Diesem Unterschiede der physikalischen Eigenschaften entspricht ein bedeutender Unterschied in bezug auf ihr Verhalten gegenüber verdünnter Salpetersäure bei höherer Temperatur.

Fenchan reagiert mit Salpetersäure (Spez. Gew. 1,075) erst bei 135 bis 140°. Als Reaktionsprodukte erhält man ein Gemisch von zwei sekundären Nitroverbindungen $C_{10}H_{17}NO_2$ und zwei Ketonen $C_{10}H_{16}O$. Trotz der Anwesenheit eines tertiären Wasserstoffatoms (bei C[4]) im Fenchan (V) blieb die tertiäre Nitroverbindung in diesem Falle aus. In dieser Hinsicht beobachteten wir dieselbe Regelmäßigkeit, die wir schon bei zwei anderen bicyclischen Kohlenwasserstoffen — Camphan[2]) und Camphenilan[3]) — bemerkt haben, nämlich daß tertiäre Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen, die im bicyclischen Kohlenwasserstoff gleichzeitig an der Bildung beider Ringe beteiligt sind, unter den Bedingungen der M. Konowaloffschen Reaktion nicht durch NO_2 ersetzt werden.[4]) Es ergab sich, daß Salpeter-

[1]) Ж. **47**, 1590 (1915). C. **1916** II, 253.

[2]) Ж. **47**, 409 (1915). C. **1916** I, 884.

[3]) Ж. **47**, 425 (1915). C. **1916** I, 885. A. **438**, 185 (1924).

[4]) Es sei darauf hingewiesen, daß diese Regelmäßigkeit sich keineswegs auf die bicyclischen Ketone übertragen läßt. Fenchon z. B. gibt bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren ein Gemisch von sekundären und tertiären Nitroverbindungen. Siehe S. Nametkin und Frl. Chochrjakoff, J. pr. **108**, 29 (1924).

Digitized by Google

säure hier gleichzeitig die beiden Ringe angreift, so daß man in diesem Falle als Reaktionsprodukt zwei Nitroverbindungen erhält, von denen die eine dem Ausgangsfenchon (IV), die andere dem Isofenchon (VI) entspricht. Es gelang uns nicht, diese beiden Nitroverbindungen in reinem Zustande zu isolieren; aber die Eigenschaften der aus ihnen erhaltenen Ketone — d-Fenchon und l-Isofenchon — lassen keinen Zweifel an der Richtung der Reaktionswirkung von Salpetersäure auf den betreffenden bicyclischen Kohlenwasserstoff. Der Übergang von Fenchan rückwärts zum Ausgangsketon — Fenchon — beweist am besten die Identität der bicyclischen Systeme dieser Verbindungen. Mit vollem Recht darf man diesen Schluß auch auf das Isofenchonsystem anwenden. Dieses bicyclische Keton wurde bekanntlich zum ersten Male von Bertram und Helle[1]) durch Oxydation von dem durch Hydratation von D-l-Fenchen dargestelltenIsofenchylalkohol erhalten. Die von Semmler[2]) für dieses Keton abgeleitete Formel wurde durch Untersuchungen der Isofenchocamphersäure [O. Aschan[3]), Sandelin[4])] bestätigt, welch letztere zum ersten Male von O. Wallach[5]) durch Oxydation von Isofenchon mit Permanganat erhalten wurde. Die Bildung von Isofenchon gleichzeitig mit Fenchon bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fenchan bestätigt vollkommen die Identität der drei bicyclischen Systeme: des Fenchans von N. Kishner und L. Wolff, des natürlichen Fenchons und des Isofenchons von Bertram und Helle.

Aus der sauren, nach der Nitrierungsreaktion hinterbleibenden Schicht läßt sich leicht eine krystallinische Säure abscheiden, die sich bei weiterer Untersuchung als die eben erwähnte Isofenchocamphersäure erwies. Infolge der oben dargelegten Auseinandersetzungen verlangt ihre Entstehung keine besondere Erklärung. Es erlaubt aber die neue Darstellungsmethode dieser Säure aus Fenchan deren Bezeichung zu vereinfachen. Wir schlagen vor, diese Säure (1,3,3-Trimethyl-cyclopentan-1,4-dicarbonsäure) ihrer normalen Entstehungsweise bei Oxydation von Fenchan zufolge Fenchocamphersäure (ohne Vorsilbe „Iso") zu nennen.

Dies sind in allgemeinen Zügen die Resultate, die beim Nitrieren von Fenchan von uns erhalten worden sind.

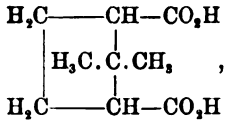
Ganz anders verhält sich gegenüber verdünnter Salpetersäure Isobornylan. Der Unterschied besteht darin, daß hier, als Hauptprodukt der Reaktion, eine tertiäre Nitroverbindung (VIII) entsteht. Diese Tatsache allein zeigt schon, daß die dritte Methylgruppe nicht an dem zu den beiden Ringen gehörenden Kohlenstoff stehen kann; infolgedessen muß Isobornylan eine Gruppe $CH.CH_3$ enthalten. Es sei noch hinzugefügt, daß in der Säurenschicht, die nach dem Nitrieren von Isobornylan zurückbleibt, die Apocamphersäure (VII) gefunden

---

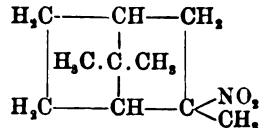
[1]) J. pr. [2], **61**, 300 (1900).
[2]) Ätherische Öle III, 549.
[3]) A. **387**, 1 (1912).
[4]) A. **396**, 285 (1913).
[5]) A. **362**, 196 (1908).

Digitized by Google

worden ist. Somit wird es möglich, mit Hilfe dieser Tatsachen die Konstitution des Ausgangskohlenwasserstoffs mit voller Sicherheit klarzulegen: Dihydrofenchen von N. Zelinsky (Isobornylan) ist wirklich ein 2,7,7-Trimethyl-[1,7,4]-dicyclohexan (II).



VII



VIII

Dieser Schluß steht in voller Übereinstimmung mit der Struktur des Fenchens, oder, besser gesagt, der isomeren Fenchene, die die nächsten Ausgangsprodukte zur Gewinnung des Isobornylans sind.

Unter den Reaktionsprodukten, die bei weiteren Umwandlungen des tertiären Nitro-isobornylans von uns erhalten worden sind, bieten am meisten Interesse der tertiäre Alkohol Isobornylol und sein Dehydratationsprodukt, der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$.

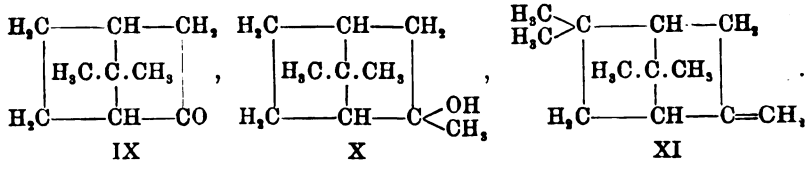
Tertiäres Isobornylol wurde von uns bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das dem tertiären Nitro-isobornylan entsprechende Amin erhalten. Andere gleichartige Fälle der Verwandlungen der alicyclischen Amine in Alkohole führen uns zu einem Analogieschluß, nämlich daß auch hier der Übergang von Amin zu Alkohol normal verläuft, d. h. von keiner Isomerisation des Ringsystems begleitet wird; infolgedessen soll der von uns erhaltene tertiäre Alkohol als ein 2,7,7-Trimethyl-[1,7,4]-dicyclohexanol-2 (X) betrachtet werden. Die gleiche Konstitution sollte auch dem tertiären, von G. Komppa und R. H. Roschier aus Magnesiumjodmethyl und Apocampher (IX) synthetisierten Alkohol zukommen.[1]) Jedoch erwies sich dieser im Gegensatz zu dem unserigen als flüssig.[2]) Es ist gut möglich, daß wir hier zwei Stereoisomere haben, diese Frage bedarf aber einer eingehenderen Prüfung.

---

[1]) Ann. Acad. Scient. Fennicae, Serie A, Bd. X, 3, 3—15 (1916).

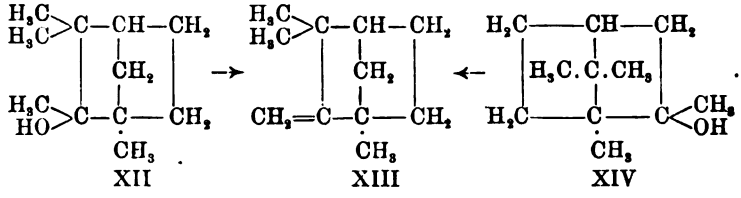
[2]) Zitiert nach C. 1917 I, 752.

Digitized by Google



IX X XI

Bouveault und Blanc[1]) und fast gleichzeitig mit ihnen Moycho und Zienkowsky[2]) zeigten, daß die Wasserabspaltung aus dem von L. Tschugaeff[3]) aus Magnesium-jod-methyl und Camphenilon erhaltenen Methyl-camphenilol normal, ohne Isomerisation verläuft und zur Bildung von Camphen führt. Ähnlich verhalten sich der tertiäre Methyl-fenchylalkohol (XII) und der Alkohol von G. Komppa und Roschier. Zum Unterschied von diesen Fällen wird die Dehydratation des tertiären Methyl-borneols (XIV), das seiner Struktur nach dem tertiären Isobornylol sehr nahe steht, von starker Isomerisation des Ausgangssystems begleitet; als Reaktionsprodukt erscheint derselbe Kohlenwasserstoff, α-Methylcamphen (XIII), der auch bei normal verlaufender Dehydratation aus dem tertiären Methyl-fenchylalkohol entsteht[4]):



XII XIII XIV

Unser tertiäres Isobornylol erwies sich in dieser Hinsicht dem tertiären Methyl-borneol ähnlich. Seine Dehydratation unter dem Einfluß von Mineralsäuren verläuft anormal, d. h. sie wird von Isomerisation begleitet, so daß man als Dehydratationsprodukt nicht D-l-Fenchen, sondern ein anderes Terpen, und zwar ein rechtsdrehendes erhält. Es dürfte sich um ein Gemenge von D-d-Fenchenen (XV und XVII) handeln.

---

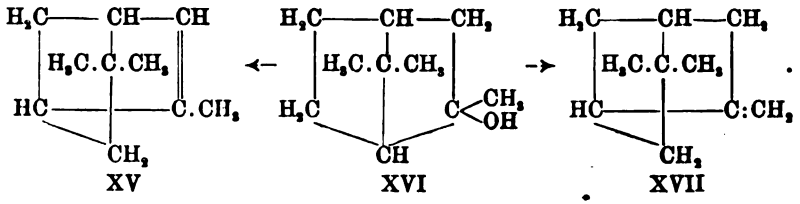
[1]) C. r. **140**, 93 (1905).

[2]) A. **340**, 58 (1905). B. **38**, 2461 (1905).

[3]) B. **37**, 1036 (1904).

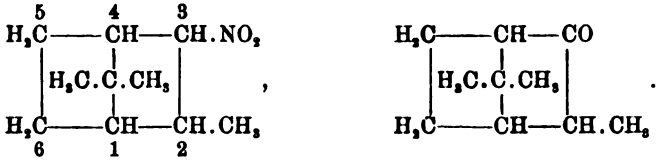
[4]) Vgl. J. Bredt, J. pr. **98**, 96 (1918). L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta. Vol. I, S. 110 (1918). S. Nametkin, Frl. A. Chuchrikoff, Frl. M. Schlesinger, Ж. **50**, 254 (1918); **51**, 144 (1919). A. **432**, 216, 223 (1923).

Digitized by Google



XV XVI XVII

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Isobornylan erhält man außer der tertiären Nitroverbindung auch eine sekundäre und ein Keton.[1]) Die Natur der bei der Reaktion gleichzeitig entstehenden Säuren ermöglicht uns die Konstitution dieser Verbindungen zu beurteilen. Da man beim Nitrieren von Isobornylan keine andere zweibasische Säure als Apocamphersäure erhält, und außerdem experimentell bewiesen ist, daß bei Einwirkung von Salpetersäure auf tertiäres Nitroisobornylan keine Apocamphersäure erhalten wird, so ist für die sekundäre Nitroverbindung (XVIII) offensichtlich, daß hier die Nitrogruppe die Lage 3 einnimmt.



XVIII XIX

Das ihr entsprechende Keton Isobornylon (XIX) bietet bedeutendes Interesse, denn seine Struktur wird durch dieselbe Formel ausgedrückt, welche O. Wallach und andere Forscher lange Zeit dem Fenchon zugeschrieben haben. Es gelang uns, diesen neuen, dem Fenchon und dem Campher isomeren Körper aus den neutralen Reaktionsprodukten der Einwirkung von Salpetersäure auf Isobornylan abzuscheiden und zu charakterisieren. Leider bleibt dieses bicyclische Keton bis heute äußerst schwer zugänglich. In vollem Einklang mit der allgemeinen, schon von M. Konowaloff festgestellten Gesetzmäßigkeit, greift Salpetersäure im Isobornylan vorwiegend den tertiären Wasserstoff unter Bildung von tertiärer Nitroverbindung an.

[1]) Vgl. S. Nametkin, B. 42, 1372 (1909).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Frl. L. Abakumowsky und Frl. A. Seliwanoff).

r-Fenchon von Schimmel gab bei Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung einen Fenchylalkohol von Schmelzpunkt 45°.

Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung:
p = 10,25 Proc.; $\alpha = -0{,}94°$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -11{,}18$.

Erwärmt man diesen Alkohol mit Phthalsäure bis auf 200°, so geht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff über, der einer sorgsamen Fraktionierung unterworfen wurde. Schließlich erhielten wir aus 250 g Fenchylalkohol 88 g D-l-Fenchen: Siedepunkt 152—157° (750 mm).

$d_4^{20} = 0{,}8616$; $n_{20} = 1{,}4642$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{16}$ Ber. 43,51 Gef. 43,53.

Drehungsvermögen: $\alpha = -3{,}89$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -4{,}51$.

In anderen Versuchen haben wir die Dehydratation von Fenchylalkohol mit Kaliumbisulfat durchgeführt: 16 g $KHSO_4$ (Kahlbaum) und 45 g Fenchylalkohol wurden langsam destilliert. Die Ergebnisse der Versuche dieser Art stimmen mit denen, die man bei der Darstellung von Fenchen mit Hilfe von Phthalsäure erhält, überein. In dieser Hinsicht stehen unsere Untersuchungsergebnisse im Widerspruch zu den Angaben von G. Komppa und R. H. Roschier[1]), nach denen bei der Dehydration von Fenchylalkohol mit Kaliumbisulfat kein D-l-Fenchen[2]), sondern ein isomeres Terpen — D-d-Fenchen entsteht. Es werden wahrscheinlich die Resultate der Dehydratation der alicyclischen Alkohole mit Bisulfat (wie es auch unsere Untersuchungen über 6-Methyl-isoborneol[3]) zeigten), im höchsten Grade von den Reaktionsbedingungen beeinflußt.

Isobornylan, $C_{10}H_{18}$ (II).

Die Hydrierung von Fenchen wurde nach P. Sabatier und Senderens bei 160—165° durchgeführt. Schon nach dem ersten Durchleiten von Kohlenwasserstoff erhält man ein Destillat, das Schwefelsäure nicht färbt. Bei einem Versuche wurden aus 88 g D-l-Fenchen 83 g des gesättigten Kohlenwasserstoffes erhalten. Siedep. 163,5—164,5° (753 mm).

---

[1]) Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. Bd. VII, 14, 1 (1915). C. 1917, I, 407.

[2]) Nomenklatur von Fenchenen nach O. Wallach.

[3]) A. 432, 227. Anmerk. 1 (1923).

Digitized by Google

$d_4^{20} = 0{,}8579$; $n_{20} = 1{,}4590$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{18}$ Ber. 43,98 Gef. 44,02.

Drehungsvermögen $\alpha = -10{,}60$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -12{,}36$.

0,1337 g Subst.: 0,4256 g CO_2, 0,1593 g H_2O. — 0,1213 g Subst.: 0,3878 g CO_2, 0,1434 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$	Ber. C 86,87	H 13,13	
	Gef. „ 86,82, 87,08	„ 13,33,	13,23.

Der Kohlenwasserstoff besaß einen schwachen, an Isocamphan erinnernden Geruch. Ähnlich wie die anderen bicyclischen Kohlenwasserstoffe, reagiert Isobornylan mit Permanganat sogar beim Erwärmen nicht merklich. Dasselbe gilt auch für Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4). Dagegen greift rauchende Salpetersäure das Isobornylan sehr energisch an, wodurch letzteres sich vom Fenchan unterscheidet. Die Reaktion geht in der Kälte und unter Selbsterwärmung vor sich.

tert. Nitro-isobornylan, (VIII).

Isobornylan ist verhältnismäßig leichter nitrierbar, als Fenchan. Je 10 ccm des Kohlenwasserstoffes mit 30 ccm Salpetersäure Spez. Gew. 1,075 wurden 6 Stunden lang auf 130—135° erwärmt; beim Öffnen der Röhre wurde ein starker Druck beobachtet. Die obere gelb gefärbte Schicht wurde im Vakuum abdestilliert und der abdestillierte Kohlenwasserstoff nochmals dem Nitrieren unterworfen. Man bearbeitet die Nitroverbindung mit warmem Alkoholat. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schweres Öl ab, das sich leicht in Petroläther auflöst. Nach wiederholtem Fraktionieren im Vakuum erhält man die tertiäre Nitroverbindung in reinem Zustand. Siedep. 112—113° bei 12 mm.

$d_4^{20} = 1{,}0575$; $n_{20} = 1{,}4813$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{17}NO_2$ Ber. 49,52 Gef. 49,32.

Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung:

p = 10,33 Proc.; $\alpha = -2{,}28$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -26{,}72$.

0,1314 g Subst.: 0,3175 g CO_2, 0,1125 g H_2O. — 0,1799 g Subst.: 12,5 ccm N (24°, 759 mm).

$C_{10}H_{17}NO_2$	Ber. C 65,57	H 9,29	N 7,65
	Gef. „ 65,90	„ 9,58	„ 7,74.

Die Nitroverbindung ist ein farbloses Öl, das sich vollständig aus der alkoholischen Lösung von Alkoholat durch Wasser abscheiden läßt; die

Digitized by Google

hinterbleibende wäßrigalkoholische Schicht gibt keine Reaktion mit salpetriger Säure. Gegen Salpetersäure erwies sich die tertiäre Nitroverbindung als ziemlich beständig. Nach 6-stündigem Kochen von 1 g mit 25 g Salpetersäure vom Spez.-Gew. 1,1, bleibt die größte Menge des Nitrokörpers unverändert. Beim Einengen der Säureschicht waren keine Spuren von Apocamphersäure vorhanden. Diese Tatsache stimmt vollkommen mit den, von mir am Beispiel des Methyl-cyclohexans und Methyl-cyclopentans gefundenen Gesetzmäßigkeiten betreffs der Oxydation der einfachsten alicyclischen Systeme vollkommen überein: bei der Bildung der diesen Ringen entsprechenden zweibasischen Säuren wurde jedenfalls intermediär keine tertiäre Nitroverbindung gebildet.[1])

tert. Amino-isobornylan.

Die tertiäre Nitroverbindung läßt sich leicht mit Hilfe von Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden Amin reduzieren. Ausbeute fast theoretisch. Beim Destillieren über Natrium siedet dieses Amin bei 199—199,5° (756 mm).

$d_4^{20} = 0{,}9171$; $n_{20} = 1{,}4800$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{17}NH_2$ Ber. 47,53 Gef. 47,45.

Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung:

p = 10,96 Proc.; $\alpha = -0{,}56°$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -6{,}24$.

0,1390 g Subst. 11,8 ccm N (28°, 752 mm). — 0,1049 g Subst.: 0,3009 g CO_2, 0,1179 g H_2O.

$C_{10}H_{17}NH_2$	Ber. C 78,33	H 12,50	N 9,17
	Gef. „ 78,23	„ 12,58	„ 9,42.

Das Amin ist eine farblose Flüssigkeit mit einem für fette Amine charakteristischen Geruch; absorbiert gierig Kohlensäure; löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Sein Sulfat ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Benzoylderivat. Wurde nach Schotten-Baumann dargestellt; nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol weist der Körper einen ziemlich konstanten Schmelzp. von 134—135° auf; der durch wiederholte Krystallisation sich nicht ändert. Daraus geht die Einheitlichkeit des beschriebenen Amins hervor.

0,1001 g Subst.: 0,2899 g CO_2, 0,0808 g H_2O.

$C_{17}H_{23}NO$	Ber. C 79,31	H 9,01
	Gef. „ 78,99	„ 9,03.

tert. Isobornylol (X).

Eine wäßrige Lösung von 25 g salzsaurem Amin mit 22 g Kaliumnitrit wurde auf dem Drahtnetz 11 Stunden lang zum

[1]) Ж. **42**, 691 (1910); **43**, 1603 (1911); C. **1910**, II, 1377; **1912**, I, 1702.

Digitized by Google

schwachen Sieden erhitzt. Die allmählich sich bildende obere Schicht wurde wiederholt mit Wasserdampf abgetrieben. Die einzelnen Destillate wurden vereinigt und im Vakuum abdestilliert. In den ersten Anteilen geht der ungesättigte Kohlenwasserstoff über; dann steigt die Temperatur bis auf 95° bei 15 mm und der übergehende Körper krystallisiert im Kühler. Der Körper hat einen schwachen, für tertiäre Alkohole charakteristischen Geruch. Nach zweimaliger Sublimation schmilzt er bei 46—48°.

0,0993 g Subst.: 0,2830 g CO_2, 0,1055 g H_2O.

$C_{10}H_{17}OH$	Ber.	C 77,87	H 11,76
	Gef.	„ 77,73	„ 11,89.

Dehydratation des tert. Isobornylols.

Das andere Reaktionsprodukt des Amins mit salpetriger Säure — der ungesättigte Kohlenwasserstoff — entsteht unter den oben angeführten Bedingungen in überwiegender Menge, was vollkommen mit dem tertiären Charakter des von uns erhaltenen Alkohols übereinstimmt. Nach dem Kochen über Natrium zeigt der Kohlenwasserstoff folgende Konstanten: Siedep. 150—155° (Hauptmenge 153—155°, 749 mm).

$d_4^{20} = 0{,}8628$; $n_{20} = 1{,}4665$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{16}$ Ber. 43,51 Gef. 43,69.

Drehungsvermögen $\alpha = +0{,}6°$ ($l = 1$ dcm); $[\alpha]_D = 0{,}7°$.

0,1454 g Subst.: 0,4683 g CO_2, 0,1553 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$	Ber.	C 88,23	H 11,77
	Gef.	„ 87,84	„ 11,95.

Hydrierung. 4 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffes wurden nach P. Sabatier und Senderens bei 160—165° bearbeitet. Das Hydrierungsprodukt geht, nach Behandlung mit Schwefelsäure, bei der Destillation hauptsächlich bei 160—161° (752 mm) über und zeigt folgende Eigenschaften:

$d_4^{20} = 0{,}8541$; $n_{20} = 1{,}4567$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{18}$ Ber. 43,98 Gef. 44,02

Drehungsvermögen $\alpha = +0{,}425°$ ($l = 0{,}25$ dcm); $[\alpha]_D = +1{,}99°$.

Der Vergleich mit Isobornylan zeigt, daß die zwei gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht identisch sind. Daraus folgt, daß die

Digitized by Google

Wasserabspaltung aus dem von uns erhaltenen tertiären Alkohol unbedingt von einer Isomerisation begleitet wird und zur Bildung eines neuen Terpens führt (D-d-Fenchen?).

Isobornylon (XIX) *und sein Semicarbazon.*

Beim Fraktionieren des von der sekundären Nitroverbindung befreiten tertiären Nitroisobornylans stellt sich die Temperatur nicht sofort konstant ein. Zuerst, ungefähr bei 70—75° (18 mm) gehen die Reste des in die Reaktion nicht eingetretenen Kohlenwasserstoffes über. Dann steigt die Temperatur langsam bis auf die Siedetemperatur der tertiären Nitroverbindung und verweilt einige Zeit bei 90—91°. Die zwischenliegenden Fraktionen enthalten bedeutende Quantitäten des Ketons Isobornylon, zu dessen Gewinnung in reinem Zustand wir die Überführung in das Semicarbazon benutzten.

Die Bildung des Semicarbazons geht außerordentlich langsam vor sich. Wir ließen gewöhnlich das Gemisch von unserem Keton und von freiem Semicarbazid 1 bis 2 Wochen lang stehen, darauf wurde das Semicarbazon mit Wasser abgeschieden und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Das Semicarbazon des Isobornylons krystallisiert in kleinen rhombischen, fast rechtwinkligen Tafeln. Nach zweimaliger Krystallisation schmilzt es scharf bei 174—175°.

4 g des Semicarbazons wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das in theoretischer Menge erhaltene Isobornylon wurde mit Wasserdampf abgetrieben, mit Äther extrahiert und, nach Abdunsten des Lösungsmittels, unter gewöhnlichem Druck destilliert. Siedep. 197,5—198° bei 762 mm.

$d_4^{20} = 0{,}9681$; $n_{20} = 1{,}4694$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{16}O$ Ber. 43,99 Gef. 43,80.

0,0998 g Subst.: 0,2882 g CO_2, 0,0931 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,94	H 10,53
	Gef. „ 78,76	„ 10,44.

Isobornylon ist eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; der Geruch dieses Ketons ist ziemlich schwach ausgeprägt und erinnert teils an den des Camphers, teils an Camphenilon. Gegen Oxydationsmittel (Permanganat, Salpetersäure) erwies sich Isobornylon ziemlich beständig.

Digitized by Google

sek. Nitro-isobornylan. (XVIII).

Nach der Abscheidung des tertiären Nitro-isobornylans wurde die wäßrig-alkoholische Lösung des Salzes der Isonitroverbindung (vgl. oben) mit Petroleumäther gewaschen und mit CO_2 gesättigt. Man trocknet das abgeschiedene Öl mit $CaCl_2$ und fraktioniert im Vakuum und zwar wegen seiner Zersetzlichkeit bei 1—1,5 mm. Nach mehrmals wiederholtem Fraktionieren, das auch von geringfügiger Zersetzung begleitet ist, erhält man die Verbindung als schweres, schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedep. 89—90° bei 1,2 mm; beim Stehen färbt sich die Verbindung tiefer.

$d_4^{20} = 1{,}0466$; $n_{D_{20}} = 1{,}4805$.

Mol.-Refr. $C_{10}H_{17}NO_2$ Ber. 49,52 Gef. 49,74.

0,1278 g Subst. 8,1 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{10}H_{17}NO_2$ Ber. N 7,65 Gef. N 7,46.

Die Nitroverbindung löst sich vollständig in Lauge auf. Die geringe Menge des Körpers erlaubte uns leider keine nähere Untersuchung.

Apocamphersäure (VII).

Die saure wäßrige Lösung, die nach dem Nitrieren von Isobornylan zurückbleibt, wurde im Vakuum eingeengt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit fällt ein krystallinischer Körper aus, der in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser schmilzt er bei 205—206°.

0,0965 g Subst.: 0,2065 g CO_2, 0,0673 g H_2O.

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,06	H 7,59
	Gef. „ 58,36	„ 7,80.

O. Wallach[1]) gibt für die cis-Apocamphersäure den Schmelzpunkt 205—206°; nach Gardner und Kokburn[2]) ist der Schmelzp. 207°; endlich gibt G. Komppa[3]) für die synthetische cis-Säure den Schmelzpunkt 203,5—204,5°

Zur vollständigen Klarlegung der Frage, ob der von uns erhaltene Körper wirklich eine cis-Apocamphersäure ist, behandelten wir den Körper in der Kälte mit Acetylchlorid. Das

[1]) A. **362**, 184 (1908).
[2]) Journ. Chem. Soc. **73**, 278 (1898).
[3]) A. **368**, 158 (1909).

Digitized by Google

erhaltene Anhydrid wurde aus einem Gemische von Benzol und Petroleumäther umkrystallisiert. Schmelzp. 176—177°.

0,0866 g Subst.: 0,2050 g CO_2, 0,0577 g H_2O.

$C_9H_{12}O_3$	Ber. C 64,25	H 7,20
	Gef. „ 64,56	„ 7,45.

Denselben Schmelzpunkt gibt O. Wallach für das Anhydrid von Apocamphersäure an. Somit steht die Identität der von uns erhaltenen Säure mit der cis-Apocamphersäure außer Zweifel.

Über Stilbendiolkalium;

von *Georg Scheuing* und *Anton Hensle.*

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 16. September 1924.)

Die Enolderivate der Acyloine haben in neuerer Zeit mehrfache Bearbeiter[1]) gefunden, da ihre Alkalimetallverbindungen infolge der durch zwei Hydroxylgruppen „aktivierten" Doppelbindung außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit zeigen. Diese Metallverbindungen sind bis jetzt nur auf kompliziertem Weg, durch Einwirkung von Alkalimetall auf Säureester und α-Diketone erhalten und deshalb nur in rohem Zustand zu Umsetzungen verwendet worden. Wir haben nun bei dem am längsten bekannten Acyloin, dem Benzoin, gefunden, daß man dieses unter geeigneten Bedingungen durch Kalium- oder Natriumalkoholat in die Enolform zwängen kann und so auf dem einfachsten Weg von dem Acyloin zu dem reinen „Endiolat" kommt.

Wir gingen aus von der Beobachtung, daß auch ganz reines Benzoin in alkoholischer Lösung mit Kaliumalkoholat eine luftempfindliche Braunrotfärbung gibt, verschieden von der violettroten, die mit Benzoin in Gegenwart von Benzil unter den

[1]) Staudinger, Helv. V 703 (1922); Scheibler, A. **434**, 265 (1923); vgl. Bouveault u. Loquin, Bl. (3) **35**, 629, 636 (1906).

Digitized by Google

gleichen Umständen auftritt.[1]) Gibt man nun zu einer heißen, konzentrierten Benzollösung von Benzoin unter Luftausschluß eine Lösung von Kaliumalkoholat in Benzol und möglichst wenig Alkohol, so färbt sich das Ganze sofort tief braunrot und bald scheidet sich in langen, feinen Nadeln ein orangerotes Kaliumsalz ab, das auf ein Benzoin zwei Kalium enthält. Die Verbindung ist außerordentlich sauerstoffempfindlich, sie verglimmt in größeren Mengen an der Luft. Das Salz ist in Benzol sowie Äther unlöslich, in Pyridin löst es sich unverändert mit tief granatroter Farbe. Alkohol dagegen bewirkt Lösung unter beträchtlicher Alkoholyse, denn die Farbe ist viel weniger intensiv als die der Pyridinlösung und entspricht der einer mit Kaliumalkoholat versetzten alkoholischen Benzoinlösung. Mit Wasser liefert das Salz glatt Benzoin zurück. Eine *Natrium*-verbindung des Benzoins, die nicht minder merkwürdig ist, ist schon vor langem beschrieben und zuletzt von Meisenheimer[2]) untersucht worden. Sie entsteht in alkoholischer Lösung aus Benzoin und Natriumalkoholat, enthält aber auf 2 Moleküle Benzoin nur 1 Atom Natrium. Übrigens läßt sich auch eine dem Kaliumsalz entsprechende, gefärbte Dinatriumverbindung erhalten, wenn man Alkohol als Lösungsmittel für Benzoin vermeidet und einen genügenden Überschuß an Natriumalkoholat anwendet. Die orangegelbe Kaliumverbindung des Benzoins zeigt gegenüber jener farblosen Natriumverbindung einen grundsätzlichen Unterschied im Verhalten bei der Acylierung. Die farblose Natriumverbindung gibt mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid Monoacylderivate, identisch mit den aus Benzoin selbst erhaltenen — also Abkömmlinge der Ketoform. Es dürfte sich wohl um eine Molekülverbindung aus je 1 Mol Benzoinnatrium (Alkoholat) und Benzoin handeln.[3]) Die Kaliumverbindung liefert dagegen in guter Ausbeute die Diacylderivate der Enolform[4]) und erweist sich damit einwandfrei als die Dikaliumverbindung der Enolform, als Stilbendiolkalium.

Nun hat Staudinger[5]) bereits in einer vorläufigen Mitteilung ein Enolsalz des Benzoins beschrieben. Er hat aus

---

[1]) Scholl, B. 32, 1809 (1899).
[2]) B. 38, 874 (1905). [3]) Vgl. Meisenheimer, a. a. O.
[4]) Beckmann u. Paul, A. 266, 1 (1891); Nef, A. 308, 286 (1899).
[5]) Helv., V, 703 (1922).

Digitized by Google

Benzil und Kalium über die blaue Monokaliumverbindung[1]) unter Aufnahme von einem zweiten Atom Kalium ein rotes Pulver erhalten, das mit Wasser Benzoin liefert und mit Essigsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid die Diacylderivate der Enolform des Benzoins. Diese Publikation erschien kurz nach der Sicherstellung der eben beschriebenen Tatsachen. Während Staudinger durch Umsetzung seines Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat den O-Dimethyläther erhalten zu haben glaubt, hatte die Einwirkung von Benzylchlorid immer nur auf ein mono-benzyliertes Produkt geführt. Dieses erwies sich als identisch mit der aus Benzil und 1 Mol Benzyl-magnesiumchlorid entstehenden Verbindung[2]); doch ist damit die Frage, ob Kohlenstoff- oder Sauerstoffalkylierung eingetreten ist, nicht sicher entschieden, denn es erscheint möglich, daß Benzil die Grignardverbindung in 1,4-Stellung addiert und so der noch unbekannte Benzyläther des Benzoins entsteht. Nun macht es zwar Schwierigkeiten, in diesem Benzylderivat eine Hydroxylgruppe nachzuweisen, denn der Körper spaltet beim Erhitzen kein Wasser ab und läßt sich nicht acetylieren oder benzoylieren — wie schon Garcia Banus und Pascual Vila beobachtet haben —, aber er reagiert doch mit Methyl-magnesiumchlorid nach Zerewitinoff und gibt ein Phenylurethan. Die Grignardierung von Benzil und die Alkylierung des Enolsalzes des Benzoins haben also, wie in analogen Fällen, zu einer kohlenstoff-alkylierten Verbindung, dem Benzyl-benzoin, geführt.

Noch bevor es uns gelungen war, Stilbendiolkalium in Substanz zu isolieren, hatten wir mit einer Reihe von Versuchen begonnen, die darauf abzielten, in die Natur des braunroten Farbstoffs, der durch Kaliumalkoholat in einer alkoholischen Benzoinlösung entsteht, durch seine Reaktionen Einblick zu bekommen. Die Autoxydation dieser Lösung führt, ganz im Gegensatz zu der des festen Stilbendiolkaliums[3]), die zum großen Teil Benzilsäure liefert, zu benzoesaurem Kalium und Benzil. Man erhält also, wie dies Scheibler[4]) bei aliphatischen Endiolaten auch beobachtet hat, das Diketon, wenn dieses nicht

[1]) Beckmann u. Paul, A. 266, 1 (1891); Nef, A. 308, 286 (1899).

[2]) Garcia Banus und Pascual Vila, Anales soc. espanola Fis. Quim. 396 (1921).

[3]) Staudinger, a. a. O. [4]) a. a. O.

Digitized by Google

durch das Alkali weiter verändert wird. Auf der Suche nach andern Möglichkeiten charakteristischer Reaktionen ließen wir auf die alkoholische Lösung des Stilbendiolkaliums *Stickoxyd* einwirken. Dieses wird energisch unter Entfärbung der Lösung absorbiert und liefert einen schwach lilagefärbten, krystallisierten Körper, der zur näheren Untersuchung dieser Reaktion verlockte. Dabei zeigte sich zuerst, daß die schwach gefärbten Krystalle, die beim Liegen an der Luft farblos werden, das Kaliumsalz einer schwachen Säure darstellen, die sich aus der wäßrigen Lösung des Salzes durch Kohlensäure in feinen farblosen Nadeln ausfällen läßt. Die Säure hat die Zusammensetzung: Benzoin + Stickoxyd — 1 Wasserstoffatom, besitzt ein enolisches Hydroxyl und eine Carbonylgruppe. Über die Bindungsweise des Stickstoffs blieben wir im unklaren, bis die thermische Zersetzung der Substanz zu einer überraschenden Lösung dieser Frage führte. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, der scharf bei 161° liegt, brodelt die Säure heftig auf. Die Schmelze enthält dann neben Benzoesäure sym-Diphenylharnstoff und etwas Benzanilid. Nimmt man die Zersetzung im Vakuum vor, so destilliert Phenylisocyanat über, im Rückstand findet sich in der Haupsache Benzoesäure, daneben sym-Diphenylharnstoff. Dieselben Produkte liefert nach Lossen[1]) bei der Hitzezersetzung die *Dibenzhydroxamsäure*. Die Zusammensetzung der aus dem Kaliumsalz erhaltenen Säure stimmt mit der der Dibenzhydroxamsäure überein, ebenso Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse sowie ihr Benzoylierungsprodukt, das die α-Modifikation des Tribenzoylhydroxylamins darstellt. Damit bleibt kein Zweifel, daß durch Stickoxyd aus Stilbendiolkalium in alkoholischer Lösung dibenzhydroxamsaures Kalium entsteht. Daneben findet sich, je nach den Bedingungen in wechselnder Menge, *Benzil*. Die Menge Stickoxyd, die nötig ist, um die alkalische Benzoinlösung zu entfärben, beträgt knapp 2 Mol. Die Absorption bricht hier scharf ab, danach ist alles Benzoin verschwunden.

Der Übergang von Benzoin in Benzil und Dibenzhydroxamsäure bedeutet einen Verlust an Wasserstoff. Da aber die Ausbeute an den erhaltenen Reaktionsprodukten immer dem eingesetzten Benzoin entspricht, so kann erwartet werden, daß der Wasserstoff von dem Stickoxyd aufgenommen wird. Zunächst

[1]) Lossen, A. 175, 257, 305 (1875).

Digitized by Google

könnte man gemäß dem Verbrauch an Stickoxyd an die Bildung von untersalpetriger Säure denken, doch läßt sich diese nicht nachweisen. Dafür findet sich das in der Oxydationsstufe äquivalente *Stickoxydul.*

Allerdings sind zu seinem Nachweis besondere Bedingungen nötig, denn in verdünnten Lösungen verschwindet das Stickoxydul, wie Absorptionsmessungen gezeigt haben, fast ganz in dem Lösungsmittel und läßt sich neben der großen Menge Stickoxyd nicht entdecken. Arbeitet man aber mit konzentrierten Lösungen und verkleinert den Gasraum über der Reaktionsflüssigkeit, so ist das Volumen absorbierten Gases wesentlich geringer als 2 Mol, und dem Restgas, noch mehr dem Lösungsmittel kann man große Mengen Stickoxydul entnehmen.

Faßt man die Beobachtungen zusammen, so ergeben sich für die Stickoxydreaktion des Stilbendiolkaliums die zwei Gleichungen:

$$\text{A.}\quad C_{14}H_{10}O_2K_2 + 2NO = C_{14}H_{10}O_2 + N_2O + 2KOH,$$

$$\text{B.}\quad C_{14}H_{10}O_2K_2 + 2NO = C_{14}H_{11}O_3NK + \frac{N_2O}{2} + KOH.$$

W. Traube[1]) hat gezeigt, daß allgemein Enolsalze in Gegenwart von Alkali Stickoxyd addieren und Derivate des Nitrosohydroxylamins, die Isonitramine, liefern. Nimmt man an, daß das Enolsalz des Benzoins mit Stickoxyd in der gleichen Weise reagiert, so wäre eine Verbindung der Struktur (I) zu erwarten:

$$\text{I}\qquad \begin{array}{c} \text{OK} \\ \text{KO} \quad \text{N.NO} \\ \diagdown\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.C.C}_6\text{H}_5 \end{array}.$$

Zwar hat sich kein Anzeichen gefunden für die Entstehung einer derartigen Verbindung, aber es ist auch nicht wahrscheinlich, daß ein derartiges Isonitraminsalz beständig sei.

Das Auftreten von Benzil und Stickoxydul als Produkte der Stickoxydreaktion des Stilbendiolkaliums läßt sich gut mit der Annahme eines solchen Primärproduktes vereinigen. Sein Zerfall in diese Bruchstücke ist denkbar, obwohl eine ähnliche Reaktion bei den einfachen Isonitraminen nicht bekannt ist.[2])

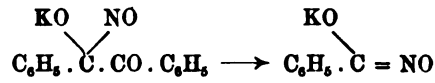
$$\text{II}\qquad \begin{array}{c} \text{KO} \\ \diagdown \\ \text{K O} \quad \text{N . NO} \\ \diagup\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{ . CO . C . C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ . CO . CO . C}_6\text{H}_5 + \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}.$$

[1]) A. 300, 81 (1898).

[2]) Vgl. Hantzsch, A. 299, 75 (1898).

Digitized by Google

Nicht so leicht ist dagegen der Weg ersichtlich, der von einem Isonitramin des Benzoins zur Dibenzhydroxamsäure, dem andern Reaktionsprodukt, führen könnte. Ihn wies die unerwartete Beobachtung, daß Benzil in Gegenwert von 2 Mol Alkali mit Nitroxyl reagiert und glatt in Dibenzhydroxamsäure übergeht:

III 

Angeli[1]) hat schon vor längerer Zeit festgestellt, daß Benzil mit Nitroxyl etwas *Benzhydroxamsäure* liefert, hat dies aber auf Abspaltung von Benzaldehyd aus dem Benzil zurückgeführt. Die Bildung der Dibenzhydroxamsäure, durch deren partielle Verseifung die Benzhydroxamsäure erst auftritt, ist übersehen worden. Eine der unsern ähnliche Beobachtung hat Balbiano[2]) beim Phenylaceton gemacht, nach der aber auffallenderweise bei der Umlagerung des Additionsproduktes von Nitroxyl an die Carbonylgruppe nicht, wie man in Analogie mit dem Verlauf beim Benzil erwarten sollte, eine O-benzoylierte Hydroxamsäure, sondern β,β-Benzylacetylhydroxylamin, $C_6H_5.CH_2.N(OH).CO.CH_3$, entstehen soll.

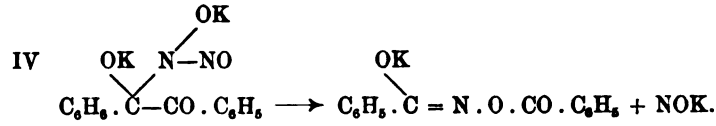
Wir haben bei dieser Gelegenheit noch zwei α-Ketosäuren, die je auch ein besonders reaktionsfähiges Keton-Carbonyl besitzen, auf ihr Verhalten bei der Angeli-Riminischen Reaktion geprüft und dabei gefunden, daß *Brenztraubensäure* sowohl wie *Phenylbrenztraubensäure* unter Verlust von Kohlendioxyd in Hydroxamsäuren übergehen. Zieht man noch die weiterhin festgestellte Tatsache heran, daß auch Benzoin, wohl nach Dehydrierung zu Benzil, mit Nitroxyl in Gegenwart von Alkali Dibenzhydroxamsäure liefert und nimmt hinzu, daß aus dieser leicht Benzhydroxamsäure entsteht, so büßt die Angeli-Riminische Reaktion an Wert als spezifisches Aldehydreagens erheblich ein.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß Benzil mit Nitroxyl Dibenzhydroxamsäure liefert, wurde ihre Bildung aus Stilbendiolkalium und Stickoxyd verständlich. Es braucht nämlich das sich vom Stilbendiol ableitende Isonitramin nur Nitroxyl abzuspalten, um in den gleichen Körper (III) überzugehen, wie er als Zwischen-

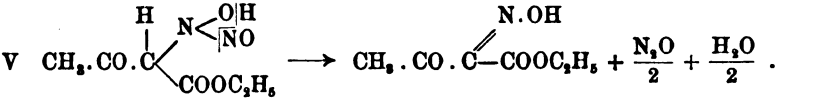
[1]) C. 1912, I, 336. [2]) C. 1913, II, 508.

Digitized by Google

produkt beim Übergang von Benzil in Dibenzhydroxamsäure anzunehmen ist:

IV 

Diese Spaltung erinnert an die Zersetzung des Isonitraminsalzes des Acetessigesters durch Kohlensäure.[1]) Dabei entsteht neben anderen Produkten Isonitroso-acetessigester und Stickoxydul, was man jetzt vielleicht so formulieren könnte:

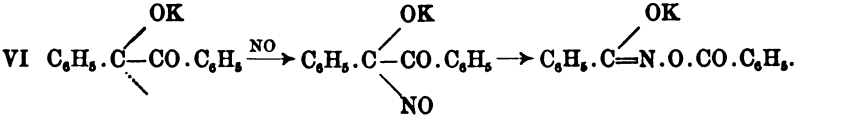
V 

Das sich von dem Isonitraminsalz des Benzoins abspaltende NOK könnte dann teils in Stickoxydul übergehen, teils das bei der Stickoxydreaktion entstehende Benzil in Dibenzhydroxamsäure überführen. Die Wahrscheinlichkeit, daß diese zweite Reaktion eintritt, ist um so größer, je mehr Benzil vorhanden ist. Deshalb entsteht in alkoholischer Lösung oder in einem Alkohol-Benzolgemisch (1:2) aus Stilbendiolkalium in Gegenwart von 1 Mol Benzil 80 Proc. Dibenzhydroxamsäure (auf Benzoin ber.), während unter den gleichen Umständen aus Stilbendiolkalium allein nur 40 Proc. erhalten werden. Nun enthält aber eine Lösung äquivalenter Mengen von Benzoin und Benzil in Gegenwart von Alkoholat kein oder nur wenig Stilbendiolkalium, denn diese Lösung ist violettrot und festes Stilbendiolkalium geht in seiner Mutterlauge auf Zusatz von 1 Mol Benzil leicht wieder mit der gleichen violettrotten Farbe in Lösung. Formuliert man diese violettrote Mono-Kaliumverbindung als Ketyl des Benzils, entstanden durch Abgabe von einem Atom Kalium aus dem Stilbendiolkalium und Anlagerung desselben an das Benzil (ähnlich wie das Ketyl des Phenyl-biphenylketons sein Metall an andre Ketone abgeben kann[2]), so könnte aus diesem durch Stickoxyd dibenzhydroxamsaures Kali gebildet werden, ohne daß dabei das Isonitramin des Benzoins als Zwischenprodukt auftritt. Lagert sich nämlich an die freie C-Valenz

[1]) W. Traube, a. a. O. [2]) Schlenk, B. 46, 2846 (1913).

Digitized by Google

des Ketyls 1 Mol Stickoxyd an, so führt das direkt zu der Verbindung, von der sich ja gezeigt hat, daß sie sich sofort in dibenzhydroxamsaures Kali umlagert:



Tatsächlich absorbiert auch die violettrote Lösung, die man aus einer Benzollösung von Benzil und Kaliumpulver erhält und in der nach Schlenk (a. a. O.) das Ketyl des Benzils anzunehmen ist, Stickoxyd und liefert Dibenzhydroxamsäure. Damit ist gezeigt, daß die Bildung der Dibenzhydroxamsäure als Ketylreaktion aufgefaßt werden kann und zwar gilt das nicht nur für die Umsetzung von Stilbendiolkalium und Benzil mit Stickoxyd, sondern auch für die Stickoxydreaktion des Stilbendiolkaliums selbst, da ja dabei durch den Zerfall des Isonitramins des Benzoins in der einen Richtung Benzil entsteht und so die Voraussetzung zur Bildung des Ketyls gegeben ist.

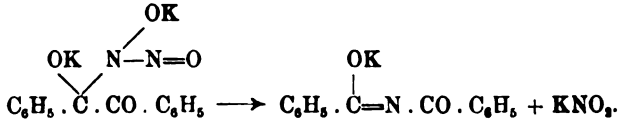
Wir haben die Einwirkung von Stickoxyd auf eine reine Lösung (frei von überschüssigem Benzil) des Benzilketyls aus äußeren Gründen noch nicht quantitativ untersuchen können, so daß die Möglichkeit einer Ketylreaktion nicht auszuschließen ist. Da aber die Ausbeute an Dibenzhydroxamsäure bei einem unsrer Versuche, der einer Umsetzung des *Ketyls* am nächsten käme — Verwendung einer Benzollösung von 3 Mol Benzil auf 1 Mol Benzoin und einer Lösung von 2 Atomen Kalium in Benzol und sehr wenig Alkohol — immer noch um 50 Proc. hinter der bei einer Ketylreaktion möglichen zurückbleibt, also die Hälfte des Benzoins über das Isonitramin in Benzil übergeht, wird es sehr unwahrscheinlich, daß die Bildung der Dibenzhydroxamsäure als Ketylreaktion zu formulieren ist. Diese Tatsache steht im Einklang mit der von Staudinger erneuerten Nefschen Auffassung des violettroten Stoffes als einer chinhydronartigen Verbindung von Stilbendiolkalium und Benzil, die natürlich bei Umsetzungen die Reaktionen der einzelnen Bestandteile zeigt.

Der Versuch, durch Einwirkung von Stickoxyd auf reines Stilbendiolkalium, wo scheinbar die Verhältnisse am einfachsten liegen, die Reaktion weiterhin zu klären, hat keinen Erfolg

Digitized by Google

gehabt. Doch hat sich dabei eine neue, interessante Tatsache ergeben. Die durch Stickoxyd aus Stilbendiolkalium, das in Äther suspendiert ist, entstehende farblose, schleimige Masse stellt nicht mehr das Primärprodukt, das Isonitramin, dar, denn der Äther enthält schon Spaltstücke. Deshalb ist auf die Isolierung desselben verzichtet worden und der Niederschlag samt seiner Mutterlauge aufgearbeitet worden. Dabei hat sich zum Unterschied von den Versuchen mit Lösungen von Stilbendiolkalium gezeigt, daß kein Benzil entstanden ist, richtiger wohl, daß keins mehr zu finden ist, weil das Benzil unter diesen Bedingungen weiter verändert wird. Ferner macht sich ein Einfluß der Temperatur geltend, der bei den alkoholischen Lösungen nicht beobachtet werden kann. Läßt man das Stickoxyd unter Kühlung einwirken, so erhält man neben *Benzoezäure* und *Benzilsäure* 30 Proc. *Dibenzhydroxamsäure* und als neues Reaktionsprodukt *Dibenzamid* (10 Proc.). Leitet man aber Stickoxyd bei Zimmertemperatur in die Suspension ein, ohne die Reaktionswärme abzuleiten, so kehrt sich das Verhältnis zwischen Dibenzhydroxamsäure u. Dibenzamid (35 Proc.) annähernd um. Für die Erklärung der Reaktion, die vom Stilbendiolkalium und Stickoxyd zu Dibenzamid führt, fehlen die sichern experimentellen Stützen. Doch läßt sich annehmen, daß aus dem Isonitramin des Benzoins durch Abspaltung von Kaliumnitrit ein Rest entsteht, der sich sofort in Dibenzamid umlagert:

VII



In der Tat läßt sich im Reaktionsprodukt nur dann salpetrige Säure in erheblicher Menge nachweisen, wenn auch Dibenzamid auftritt. Nachdem sich Dibenzamid unter Bedingungen bildet, wo eine Alkoholyse des Isonitraminsalzes am wenigsten wahrscheinlich ist, wäre denkbar, daß diese Art der Spaltung dem unveränderten Dikaliumsalz des Isonitramins eigentümlich ist, während Zerfall nach den beiden anderen Richtungen erst nach partieller Alkoholyse desselben erfolgt. Damit wäre eine Erklärung gegeben für die Bildung von Stickoxydul statt des formelgemäßen Hyponitrits.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Analyse von Stilbendiolkalium.

In Stickstoffatmosphäre wird zur siedendheißen Lösung von 2,6 g Benzoin ($^1/_{80}$ Mol), in 25 ccm trockenem Benzol eine Auflösung von 1,9 g Kalium ($^4/_{80}$ Mol), in einem Gemisch von 8 ccm absolutem Alkohol mit 20 ccm Benzol gegeben. Die Lösung färbt sich sofort tief braunrot und erstarrt schnell zu einem dicken Brei seidenglänzender orangeroter Nädelchen. Nach dem Erkalten wird die Mutterlauge abgezogen, und das Salz so lange mit trockenem Äther gewaschen, bis dieser farblos bleibt. Der Niederschlag zeigt jetzt die Farbe von gepulvertem Kaliumchromat.

Zur Analyse wird das Stilbendiolkalium, immer unter Stickstoff, mit 100 ccm ausgekochtem Wasser versetzt und durch Schütteln zersetzt. Nachdem der Niederschlag rein weiß geworden ist, wird der Apparat geöffnet und der Kolbeninhalt mit Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert. Dabei werden 177,6 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure verbraucht; das Benzoin wird dann in einem bei 110° getrockneten Goochtiegel gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und ebenfalls bei 110° getrocknet. Die Gewichtszunahme des Tiegels beträgt 1,7826 g (75 Proc. des angewandten Benzoins). Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Benzoins liegt bei 133—134°. Dieser Menge Benzoin entspricht, bezogen auf Stilbendiolkalium ein Kaliumgehalt:

Ber. 0,6570 g
Gef. 0,6946 g.

Isobenzil.

Reines Stilbendiolkalium aus 7,8 g Benzoin wird in trockenem Äther suspendiert. Dazu gibt man in einem Guß eine Mischung von 28 g frisch destilliertem Benzoylchlorid und 50 ccm Äther. Fast augenblicklich entfärbt sich die Suspension, es scheidet sich ein farbloser voluminöser Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser löst. Dem Wasser kann nach Ansäuern durch Ausäthern keine Substanz entzogen werden. Der Äther wird verdampft, das zurückbleibende Öl scheidet bald 9,0 g farbloser Krystalle aus (59 Proc. berechnet auf 75 Proc. des angewandten Benzoin), die bei 157—158° schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton liegt der Schmelzpunkt bei 159°, das ist derjenige des Isobenzils.[1]) Die ölige Mutterlauge des

[1]) Nef, A. 308, 283 (1899).

Digitized by Google

gewonnenen Isobenzils erstarrt beim wochenlangen Stehen zum Teil zu Krystallen (4 g). Diese schmelzen zwischen 140—150°. Sie liefern bei der fraktionierten Krystallisation etwas Benzoinbenzoat und unreines Isobenzil.

Stilbendiol-diacetat.

Gereinigtes Stilbendiolkalium, erhalten aus 10,6 g Benzoin, wird in Äther suspendiert und mit 20 g Essigsäureanhydrid versetzt. Nach kurzem Schütteln ist das gefärbte Kaliumsalz verschwunden, es entsteht ein farbloser Niederschlag, der sich absetzt. Jetzt wird Wasser zugegeben, und die beiden Schichten getrennt. Die angesäuerte Wasserschicht gibt an Äther nichts ab. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus der Ätherschicht hinterbleibende Öl liefert nach längerem Stehen 6,5 g farbloser Krystalle (60 Proc.). Der rohe Schmelzpunkt liegt bei 115°, nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 117—118°, wo nach Nef[1]) die β-Form des Diacetyl-dioxystilbens schmilzt. Die ölige Mutterlauge wird auf dem Wasserbad im Vakuum vollends von Essigsäureanhydrid befreit und scheidet jetzt noch einmal Krystalle aus. Die ätherische Lösung derselben liefert zuerst eine Fraktion vom Schmelzp. 70—80°, dann eine vom Schmelzp. 70—75°. Da das Acetylbenzoin bei 83° schmilzt, liegt dieses in noch unreinem Zustand vor.

Benzylbenzoin.

Ausgewaschenes Stilbendiolkalium aus 10,6 g Benzoin wird in 200 ccm trockenem Äther aufgeschwemmt und mit 12,6 g Benzylchlorid in 50 ccm Äther versetzt. Nach halbstündigem schwachen Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Umsetzung beendet. Der Kolbeninhalt wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die Ätherschicht liefert durch Verdampfen des Lösungsmittels nach eintägigem Stehen 3,8 g farblose Krystalle (Schmelzp. 115—118°), und ein Öl, aus dem durch Benzin noch 2,2 g Krystalle (Schmelzp. 110—115°) erhalten werden können. Beide Fraktionen werden aus Methylalkohol umkrystallisiert, man erhält so den Schmelzp. 119°.

[1]) Nef, A. 308, 283 (1899).

Digitized by Google

0,1916 g Subst.: 0,5858 g CO_2, 0,1038 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_2$	Ber.	C 83,5	H 5,9
	Gef.	„ 83,4	„ 6,06.

Herrn Professor Soellner vom hiesigen mineralogischen Institut sind wir für die Identifizierung der Krystalle zu großem Dank verpflichtet.

Die Krystalle sind anscheinend übereinstimmend mit den von Pardillo[1]) gemessenen, also triklin. Nähere Angaben enthält die Dissertation von Hensle.

Hydroxylbestimmung des Benzylbenzoins nach Zerewitinoff.

I. 0,3000 g Substanz in 15 ccm Anisol gaben mit einer Grignardlösung aus 0,6 g Magnesium und 7 g Jodmethyl in 5 ccm Amyläther 26 ccm Methan (19°, 725 mm). — II. 0,3022 g Subst.: 23,9 ccm Methan (12°, 730 mm).

Ber.	I. 22,2 ccm	II. 22,4 ccm
Gef.	I. 23,1 ccm	II. 21,9 ccm.

Urethan des Benzylbenzoins.

1,1 g Benzylbenzoin wird mit 0,5 g Phenylisocyanat 20 Minuten im Sandbad auf 190° und dann noch 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei eine breiige Masse resultiert. Diese wird mit Benzol ausgekocht. Nach dem Abkühlen gießt man das Benzol ab. Der Rückstand wird aus Eisessig, dann aus wenig Aceton umkrystallisiert. Man erhält so feine Nadeln vom Schmelzp. 221°.

I. 5,355 mg Subst.[2]): 15,755 mg CO_2, 2,854 mg H_2O. — II. 5,356 mg Subst.: 0,1705 ccm N_2 (18°, 744 mm).

$C_{28}H_{23}O_3N$	Ber.	C 79,8	H 5,5	N 3,3
	Gef.	„ 80,2	„ 5,9	„ 3,5.

Einwirkung von Stickoxyd auf Benzoin bei Gegenwart von 2 Mol Alkoholat.

Unter Stickstoff wird zur heißen Lösung von 7,0 g Benzoin in 200 ccm trockenem Benzol eine Auflösung von 2,6 g Kalium (2 Mol), in 100 ccm wasserfreiem Alkohol gegeben. Die Verwendung von Benzol zum Auflösen des Benzoins bedingt bei Anwesenheit eines beträchtlichen Überschusses an Alkohol keinen Unterschied im Resultat gegenüber rein alkoholischen Lösungen, ist aber bequemer wegen des größeren Lösungs-

[1]) Garcia Banus und Pascual Vila, loc. cit.

[2]) Die Mikroanalyse I verdanken wir Herrn Dr. W. Hermsen, Analyse II Herrn F. G. Fischer.

Digitized by Google

vermögens für Benzoin und vereinfacht die Aufarbeitung. Nachdem die rotbraune Lösung erkaltet ist, wird der Stickstoff zum Teil durch Stickoxyd ersetzt und an die Apparatur ein Gasometer mit Stickoxyd angeschlossen. Dieses wird gierig aufgenommen, die Farbe der Lösung verschiebt sich nach schmutzig-violett und nach kurzer Zeit ist die Lösung entfärbt, bzw. gelb geworden. Jetzt wird das überschüssige Stickoxyd durch Evakuieren entfernt, der Gasraum mit Stickstoff ausgespült. Das in schönen Blättchen ausgeschiedene dibenzhydroxamsaure Kalium (3,3 g gleich 40 Proc. d. Theorie), wird abfiltriert. Die Mutterlauge wird mit Wasser geschüttelt, die beiden Schichten getrennt. Beim Verdampfen der Benzolschicht hinterbleiben 3,8 g Benzil (55 Proc.).

Zur Bestimmung des Stickoxydverbrauchs werden 2,1 g Benzoin in 100 ccm trockenem Benzol unter Stickstoff gelöst. Dann wird der Stickstoff durch Stickoxyd verdrängt und das Reaktionsgefäß an einen kleinen Gasometer, wie er für Hydrierungen verwendet wird, angeschlossen. Jetzt wird durch einen Tropftrichter eine Lösung von 0,8 g Kalium in 100 ccm absolutem Alkohol eingesaugt und geschüttelt. Nach der Entfärbung steht die Stickoxydaufnahme still. Verbrauch: 420 ccm Stickoxyd (red.), ber. 440 ccm. Ausbeute an Dibenzhydroxamsäure 0,96 g.

Läßt man unter den gleichen Bedingungen die Alkohollösung in Portionen von 5 ccm so lange zulaufen, als nach Farbreaktion eintritt, so sind nur 25—30 ccm (etwa $^1/_4$ Mol) davon nötig. Es entstehen 0,6 g dibenzhydroxamsaures Kalium (22 Proc.) und 1,9 g Benzil (72 Proc.). Es werden 400 ccm Stickoxyd aufgenommen.

Gibt man zum vorigen Ansatz noch 2,1 g Benzil, so beträgt der Stickoxydverbrauch 400 ccm (red.) und es werden 2,0 g Dibenzhydroxamsäure gebildet.

Analyse des Restgases.

Um das entstandene Stickoxydul nachweisen zu können, muß der Gasraum über der Reaktionslösung klein gewählt und möglichst wenig Lösungsmittel verwendet werden. Angesetzt werden in einem 500 ccm Kolben 10,6 g Benzoin in 100 ccm Benzol (ein großer Teil des feinverteilten Benzoins geht erst nach Zugabe des Alkoholats in Lösung) und 3,9 g Kalium (2 Atome) in 25 ccm absolutem Alkohol. Sonst wird der Versuch durchgeführt, wie bei der Messung des Stickoxydverbrauchs. Das angewandte Stickoxyd enthält als Verunreinigung 2 Proc. Stickstoff. Auf-

Digitized by Google

genommen werden davon bis zur Entfärbung 1900 ccm (red.). Dann steht die Absorption still. Jetzt wird die Gaszuleitung abgesperrt und es werden von dem Gas im Reaktionsgefäß mit einer quecksilbergefüllten Hempelbürette 79,4 ccm entnommen. Aus diesen wird in einer Buntebürette das Stickoxydul (54,6 ccm) durch luftfreien Alkohol absorbiert und dann durch Ferrosulfatlösung das Stickoxyd (15,4 ccm). Das Restgas enthält also 69 Proc. Stickoxydul, 18 Proc. Stickoxyd und 13 Proc. Stickstoff. Um das in dem Benzol gelöste Stickoxydul nachzuweisen, wird der Reaktionskolben kurz evakuiert und so das Restgas stark verdünnt. Dann der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und sobald in dem Gefäß Überdruck herrscht, wie vorher eine Gasprobe entnommen. Das so erhaltene Gas bringt einen glimmenden Holzspan zum Glühen und enthält 87,6 Proc. Stickoxydul, 7,1 Proc. Stickoxyd und 5,3 Proc. Stickstoff.

Stickoxyd und Benzoin in Gegenwart von viel Benzil.

Unter den gewöhnlichen Bedingungen kommen zur Anwendung eine Lösung von 2,1 g Benzoin und 6,3 g Benzil (3 Mol) in 200 ccm Benzol und eine Auflösung von 0,8 g Kalium (2 Atome) in einem Gemisch von 4 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm Benzol. Bei der Zugabe des Alkoholats nimmt der Kolbeninhalt die Farbe einer konz. Permanganatlösung an. Während des Einleitens von Stickoxyd, die verlangsamt werden muß, wird mit Eiswasser gekühlt. Nach Entfärbung und Entfernung des nicht verbrauchten Stickoxyds wird Wasser zugesetzt. Die wäßrige Schicht liefert durch Einleiten von Kohlensäure 2,3 g Dibenzhydroxamsäure (96 Proc.). Im Benzol finden sich 6,3 g Benzil.

Stickoxyd und Stilbendiolkalium in Gegenwart von p,p'-Dibrombenzil.

4,2 g Benzoin und 7,2 g p,p'-Dibrombenzil (1 Mol) werden in 300 ccm Benzol heiß gelöst und nach dem Erkalten, wobei das Dibrombenzil größtenteils wieder ausfällt, unter Stickstoff mit 1,6 g Kalium (2 Atome) in 8 ccm Alkohol versetzt. Die Lösung färbt sich tief violett und das Dibrombenzil verschwindet. Jetzt wird auf die gewöhnliche Weise Stickoxyd zur Einwirkung gebracht. Nach Aufnahme von 880 ccm bricht der Verbrauch ab, die Lösung ist aber dann noch trüb indigoblau gefärbt. Da eine Probe auch an der Luft erst nach einem Tag weißgrau wird, haben wir hier den Versuch abgebrochen. Das unverbrauchte Stickoxyd wird entfernt und wenig Wasser zugegeben. Dadurch scheidet sich ein voluminöses Kaliumsalz ab und die Benzolschicht wird klar gelb. Das Kalisalz wird abfiltriert und liefert mit heißem Eisessig p,p'-Dibromdibenzhydroxamsäure (3,5 g). Aus Benzol umkrystallisiert farblose dünne Nadeln, Schmelzp. 173°.

Digitized by Google

0,2128 g Subst.: 0,1994 g AgBr (nach Carius).

$C_{14}H_9O_3NBr_2$	Ber.	Br 40,1
	Gef	„ 39,8.

Eine Probe gibt nach eintägigem Stehen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge starke Hydroxamsäurereaktion.

Die Benzolschicht wird noch einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Die beiden Auszüge werden kongosauer gemacht und ausgeäthert. Aus dem Ätherrückstand zieht Petroläther 0,5 g Benzoesäure aus. Das ungelöst Gebliebene ist ein Gemisch von p-Brombenzoesäure (Schmelzp. 250°) und Hydroxamsäure. Aus der kongosauren, wäßrigen Lösung zieht Essigester noch etwas Benzhydroxamsäure aus.

Die Benzolschicht hinterläßt Benzoesäureester (2 g) und ein Gemisch von Benzil (1,5 g) und wenig p,p'-Dibrombenzil, die durch Äther getrennt werden können.

Stickoxyd und reines Stilbendiolkalium.

I. Aus 5,3 g Benzoin wird auf dem angegebenen Weg Stilbendiolkalium dargestellt und gewaschen. Läßt man auf die Suspension desselben in Äther Stickoxyd einwirken, so verschwindet das orangegelbe Salz langsam und macht einem voluminösem, farblosen Niederschlag Platz. Sobald das Kaliumsalz vollständig umgesetzt ist, wird nach Ersatz des unverbrauchten Stickoxyds durch Stickstoff das schleimige Reaktionsprodukt, ohne es zu isolieren, in Wasser gelöst. Jetzt findet sich in der Ätherschicht nur etwas Benzoesäureester. Die alkalische wäßrige Lösung liefert beim Neutralisieren gegen Phenolphthalein 1,4 g Dibenzamid (35 Proc., berechnet auf $^3/_4$ des angewandten Benzoins, die als Stilbendiolkalium in Reaktion gebracht worden sind).

Beim weiteren vorsichtigen Ansäuern mit Essigsäure scheiden sich aus der wäßrigen Lösung 0,4 g Dibenzhydroxamsäure aus (9 Proc.). Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern gibt dann 1,8 g eines Gemisches von Benzoesäure und Benzilsäure. Essigester holt schließlich noch wenig Benzhydroxamsäure (0,2 g = 8 Proc.) aus der ausgeätherten Lösung heraus.

II. Führt man den gleichen Versuch unter guter Kühlung während des Einleitens von Stickoxyd durch, so erhält man 0,4 g Dibenzamid (10 Proc.), 1,3 g Dibenzhydroxamsäure (30 Proc.) und 2,2 g eines Gemisches von Benzoesäure und Benzilsäure. Bei beiden Versuchen entweichen beim Ansäuern der wäßrigen Lösungen mit Salzsäure braune Stickoxyde.

Digitized by Google

Identifizierung der Dibenzhydroxamsäure.

Kaliumsalz: 0,1654 g Subst.: 7,1 ccm N_2 (17°, 748 mm).

$C_{14}H_{10}NO_3K$	Ber.	N 5,01
	Gef.	„ 4,97.

Freie Säure: 0,2038 g Subst.: 0,5200 g CO_2, 0,0846 g H_2O. — 0,1940 g Subst.: 10,5 ccm N_2 (23°, 727 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$	Ber.	C 69,7	H 4,6	N 5,8
	Gef.	„ 69,6	„ 4,64	„ 5,9.

Thermische Zersetzung im Vakuum:

3,0 g Dibenzhydroxamsäure werden unter Vakuum in einem Schwefelsäurebad von 175° erhitzt. Es destilliert 1 g Flüssigkeit über, die bei der Rektifikation bei 162—165° siedet. Die Flüssigkeit zeigt den charakteristischen Geruch des Phenylisocyanats und liefert mit Anilin s-Diphenylharnstoff. Der Rückstand im Kolben wird mit Äther aufgenommen. Diesem wird durch Natronlauge 1 g Benzoesäure entzogen, während 0,2 g Diphenylharnstoff darin gelöst bleibt.

Dibenzamid.

Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz 148°.

0,1818 g Subst.: 0,4974 g CO_2, 0,0792 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_2N$	Ber.	C 74,6	H 4,9
	Gef.	„ 74,6	„ 4,8.

Benzil und Nitroxyl.

2,1 g Benzil werden in 15 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und durch rasches Abkühlen in feine Suspension gebracht. Dazu werden 12 ccm alkoholische Kalilauge, die 2 Mol KOH enthält, gegeben. Beim folgenden Eintragen von 1,9 g p-Toluolsulfhydroxamsäure und Umschütteln tritt unter Braunfärbung und Erwärmung Reaktion ein. Die gelben Nadeln des Benzils verschwinden und dafür scheidet sich dibenzhydroxamsaures Kali ab. Nach einigem Stehen erhält man durch Filtration 1,8 g von diesem Kalisalz (65 Proc.). Die Mutterlauge gibt Eisenchloridreaktin (Benzhydroxamsäure) und enthält noch 0,7 g unverändertes Benzil.

Phenylbrenztraubensäure und Nitroxyl.

4,1 g Phenylbrenztraubensäure und 4,6 g Toluolsulfhydroxamsäure (1 Mol) werden in feingepulvertem Zustand mit 3 Mol Ätzkali, die in 40 ccm Alkohol gelöst sind, versetzt. Es tritt

Digitized by Google

sofort Lösung ein, aber erst nach einiger Zeit erwärmt sie sich und scheidet Kaliumcarbonat aus. Beim Einleiten von Kohlensäure in die von Carbonat befreite Lösung fällt noch etwas Bicarbonat aus, das ebenfalls entfernt wird. Dann wird auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in viel Wasser gelöst und mit Kupferacetat gefällt. Das Kupfersalz wird dann mit Aceton gewaschen, bis dieses farblos abläuft, und in alkoholischer Suspension durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nachdem das Schwefelkupfer abfiltriert ist, wird der Alkohol im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen. Er wiegt 1 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester besitzt die Säure den Schmelzp. 145°: Phenylacethydroxamsäure.

Brenztraubensäure und Nitroxyl.

9,3 g Toluolsulfhydroxamsäure werden mit einer Lösung von 4,4 g Brenztraubensäure in 25 ccm Alkohol übergossen. Gibt man dazu 3 Mol konz. alkoholisches Kali, so entsteht eine klare rote Lösung, zugleich tritt starke Erwärmung auf. Bald scheidet sich wieder Kaliumcarbonat ab in einer Menge, die einer Umsetzung der Brenztraubensäure zu 50 Proc. entspricht. Die Lösung wird durch Kohlensäure von unverbrauchtem Alkali befreit und zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Salzsäure die Toluolsulfinsäure gefällt. Die Salzsäure wird jetzt mit überschüssigem Natriumacetat abgestumpft und die Lösung mit Kupferacetat versetzt. Dadurch scheidet sich das intensiv grüne Kupfersalz der Acethydroxamsäure aus, doch bleibt ein erheblicher Teil in Lösung. Aus dem Kupfersalz wird in alkoholischer Suspension die Acethydroxamsäure durch Schwefelwasserstoff freigemacht und durch Verdampfen des Alkohols isoliert. Die rohe Säure wird zuerst mit ganz wenig Alkohol verrieben, dann mit Äther gewaschen. Nach langem Stehen im Schwefelsäureexsiccator zeigt sie den Schmelzpunkt der wasserfreien Acethydroxamsäure, 86—88°.

Digitized by Google

Über arylierte Pyryliumverbindungen und ihre Beziehungen zu den Benzopyryliumverbindungen. XIV[1]);

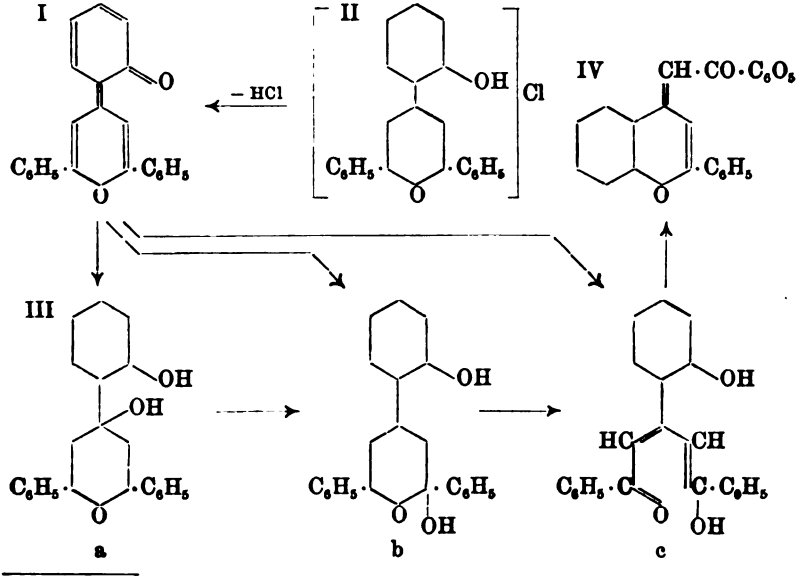
von *Walther Dilthey* und *Elsbet Floret.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 19. September 1924.)

Nachdem es gelungen war, eine Reihe von p-Violonen[2]) als Derivate des 3fach arylierten Pyryliums zu bereiten, lag uns zunächst die Darstellung eines o-Violons der γ-Reihe entsprechend Formel I ob.

Zu diesem Zweck kondensierten wir den Methyläther des o-Oxybenzaldiacetophenons zum entsprechenden Pyryliumsalz und entmethylierten dieses zum 2,6-Diphenyl-4-(2-oxyphenyl)-pyryliumsalz (Formel II), in der Annahme, daß aus diesem Salz mit schwachem Alkali das gesuchte o-Violon I entstehen würde. Letzteres war als blaufarbig zu erwarten, und in der Tat erhält man aus obigem Salz z. B. mit Pyridin eine blaue Anhydrobase,



[1]) XIII. Mitteilung B. **57**, 1653 (1924).

[2]) B. **52**, 1195 (1919); **53**, 252 (1920); **54**, 825 (1921); J. pr. [2] **101** 177 (1920).

Digitized by Google

die auch mit rein blauer Farbe in Äther löslich ist, aber es gelingt nicht, diese blaue Verbindung in krystallisiertem Zustand zu fassen, weil sie sich spontan in eine gelbe Substanz von gleicher empirischer Zusammensetzung verwandelt. Diese gelbe Verbindung erwies sich zwar noch als basisch, sie lieferte mit konz. Schwefelsäure eine fluorescierende Lösung und bei vorsichtiger Arbeit auch ein Pikrat, aber es zeigte sich alsbald, daß dieses Pikrat nicht identisch war mit dem der Formel II entsprechenden Pyryliumpikrat. Es ergab sich ferner, daß diese gelbe Substanz mit Ammoniak nicht mehr in eine Pyridinverbindung überführbar war, woraus hervorging, daß sie nicht mehr der Reihe des einfachen Pyryliums angehören konnte. Sie entpuppte sich denn auch als identisch mit einer von Kostanecki aus o-Oxybenzaldiacetophenon, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, erhaltenen als Phenacylidenflaven (Formel IV) bezeichneten Substanz.

Hier liegt also ein spontan verlaufender Übergang eines Pyryliumsystems in ein Benzopyryliumsystem vor. Wie aber ist ein solcher möglich?

Bei dem Studium der Violone haben wir gesehen, daß diese violetten bis blauen Anhydrobasen zwar große Beständigkeit und hohen Schmelzpunkt aufweisen, daß sie aber mit Wasser sehr leicht zu den entsprechenden farblosen Pseudobasen hydratisiert werden. In unserem Fall mußte alsdann ein Pyranol der Formel III a entstehen, welches nach allen Erfahrungen gut faßbar sein müßte. Es gelang nun zwar ein Acetylderivat (das phenolische Hydroxyl ist acetyliert) dieses Pyranols zu analysieren, aber das Carbinol selbst erhielten wir nicht. Das bei der Hydratisierung des Violons entstehende Pyranol könnte aber auch der Formel III b entsprechen, d. h. ein α-Pyranol sein oder in ein solches übergehen.

Für die α-Pyranole wurde nun früher gezeigt, daß sie in ihren Eigenschaften viel mehr Verbindungen mit offener Kette und zwar den aus ihnen durch Wanderung eines Wasserstoffatoms entstehenden isomeren Enolformen ungesättigter 1,5-Diketone (Formel III c) entsprechen.[1]) Es soll hier durchaus nicht der Anschein erweckt werden, als ob wir annähmen, der von uns skizzierte Bildungsweg der Enolform III c entspräche den

[1]) B. 52, 2040 (1919).

Digitized by Google

wirklichen Begebenheiten (man könnte sich die Bildung von III c auch so vorstellen, daß durch Einwirkung eines zweiten Mol Wasser auf III a eine Ringöffnung erfolge, wonach durch Umlagerung und Wiederabspaltung von Wasser die Enolform entstünde), das eine aber sei betont, daß wir uns die so leicht stattfindende Phenacylidenflavenbildung nicht über die Pyranole III a und b, sondern nur über die Enolform III c verlaufend vorstellen können. Die mitgeteilten Ergebnisse bilden somit 1. eine weitere Bestätigung der früher[1]) geäußerten Ansicht, daß die Pseudobasen der Pyryliumsalze als Enolformen ungesättigter 1,5-Diketone mit offener Kette aufgefaßt werden dürfen und 2. beweisen sie, daß, da theoretisch aus dem Enol III c durch Wasserabspaltung ebensogut eine Pyryliumanhydrobase I wie ein Benzopyryliumderivat IV entstehen kann, die Bildung eines Benzopyryliumringes derjenigen eines Pyryliumringes an Leichtigkeit voransteht.[2]) Damit erklärt sich zur Genüge, warum die Vertreter des Benzopyryliums in der Natur in großer Zahl, die des arylierten Pyryliums bisher jedoch nicht angetroffen wurden.

o-Violone der γ-Reihe werden demnach wohl nur dann faßbar sein, wenn es gelingt, die Ringaufspaltung zu vermeiden, die der α-Reihe scheinen dagegen ihrer Isolierung geringere Schwierigkeiten entgegenzusetzen.

Auch auf dem Gebiete der Darstellungsmethodik, sowohl was die Ausgangsmaterialien, als auch was die Kondensationsmittel betrifft, haben sich die Beziehungen des Benzopyryliums und des arylierten Pyryliums enger gestaltet.

Wenn man von jener Benzopyryliumsynthese absieht, welche von dem fertig vorliegenden Ringsystem des Cumarins ausgeht[3]), werden *Benzopyryliumsalze* hauptsächlich nach folgenden beiden Methoden erhalten:

1. Durch Kondensation von o-Oxychalkonen bzw. aus deren Bruchstücken: Salicylaldehyd und Acetophenon.[3])

2. Durch Kondensation von 1,3-Diketonen mit Phenolen.[4])

Der unter 1. genannten Methode entspricht in der Reihe des arylierten Pyryliums dessen Synthese aus 1,5-Diketonen

---

[1]) B. 52, 2040 (1919); J. pr. [2] 101, 177 (1900); siehe hierzu auch die Tetraphenylfuranbildung aus Pentaphenylpyryliumsalzen, B. 55, 1275 (1922).

[2]) Siehe hierzu J. pr. [2] 94, 58 (1916).

[3]) Decker u. Fellenberg, A. 356, 281 (1907); 364, 37 (1908) u. a.

[4]) Bülow u. Mitarbeiter, B. 34, 1189, 1782, 2368, 3916 (1901) u. a.

Digitized by Google

bzw. aus deren Bruchstücken; a) Chalkone (1 Mol) + Acetophenon (1 Mol) oder b) Aldehyd (1 Mol) + Acetophenon (2 Mol).

Dem unter 2. genannten Vorgang tritt die neuerdings aufgefundene Pyryliumsynthese aus Acetophenon (1 Mol) + 1,3-Diketonen (1 Mol) an die Seite[1]), so daß hier jetzt vollkommene Analogie herrscht.

Als Kondensationsmittel dient zur Benzopyryliumsalzbildung gewöhnlich Halogenwasserstoff, als Lösungsmittel ist Acetanhydrid entbehrlich und die Reaktion verläuft bereits leicht und glatt in Alkohol, Eisessig oder auch Äther usw.

Zur Pyryliumsalzbereitung bedarf es jedoch kräftiger wirkender Mittel und es erschien bisher, mochte man nun mit Eisenchlorid oder konz. Schwefelsäure arbeiten, die Gegenwart von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel notwendig zu sein und damit ein prinzipieller Unterschied in der Darstellungsmethode beider Salzreihen zu bestehen. Daß dem nicht so ist, erhellt aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, nach welchen es gelungen ist, das 4-(2-Methoxyphenyl)-2,6-diphenylpyryliumbromid mittels Bromwasserstoff in Eisessig, Alkohol oder wäßriger Lösung, jedenfalls aber ohne Essigsäureanhydrid herzustellen.

Damit verschwindet ein bisher angenommener Gegensatz und es zeigt sich, daß, wenn bei der Pyryliumsalzbildung in größerem Ausmaße variiert werden muß, dies lediglich durch Wesen und Eigenschaften der Ausgangsmaterialien einerseits und des zu bereitenden Pyryliumsalzes anderseits bedingt ist.

Versuche.

2-Methoxybenzaldiacetophenon.

Diese Verbindung wird entsprechend der Darstellung von Benzaldiacetophenon[2]) leicht durch alkalische Kondensation entweder von 1 Mol Salicylaldehydmethyläther mit 2 Mol Acetophenon oder von 1 Mol 2-Methoxychalkon mit 1 Mol Acetophenon in alkoholischer Lösung erhalten. Sie krystallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 115°, die sich in konz. Schwefelsäure zunächst fast farblos, später gelblich lösen.

0,1994 g Subst.: 0,5874 g CO_2, 0,1137 g H_2O.

$C_{24}H_{22}O_3$	Ber.	C 80,43	H 6.19
	Gef.	„ 80,37	„ 6,38.

2,6-Diphenyl-4-[2-methoxyphenyl]-pyryliumchlorid-Eisensalz (entsprechend Formel II).

Obiges 2-Methoxybenzaldiacetophenon wurde mit festem Eisenchlorid in Acetanhydridlösung kurz aufgekocht. Das nach

[1]) XIII. Mitteilung.

[2]) v. Kostanecki u. Rossbach, B. 29, 1493 (1896).

Digitized by Google

einiger Zeit ausgefallene Eisensalz schmolz nach Umlösen aus Eisessig bei 154—155°. Seine Fluorescenz in Lösung ist grünblau.

0,1052 g Subst.: 0,0156 g Fe_2O_3.

$C_{24}H_{19}O_2Cl_4Fe$ Ber. Fe 10,4 Gef. 10,37.

2,6-Diphenyl-4-(2-methoxyphenyl)-pyryliumbromia

In eine Alkohol- oder Eisessigsuspension von 2 g 2-Methoxybenzaldiacetophenon leitet man ohne Kühlung so lange bromfreien Bromwasserstoff ein bis alles Diketon in dunkel gelbrote Lösung gegangen ist. Nach Stehen über Nacht fällt man entweder das Pyryliumbromid mit Äther, oder man versetzt mit heißem Wasser, filtriert vom Harz ab und fällt das Salz durch Bromwasserstoff. Die Ausbeuten betragen höchstens 25—27 Proc. der Theorie. Das Bromid läßt sich aus Eisessig + Äther bei Gegenwart von Bromwasserstoff umkrystallisieren und zeigt in der Farbe alle möglichen Übergänge von gelb bis rot. Die goldgelben Schüppchen oder Nadeln werden an der Luft immer röter, wahrscheinlich unter Bromwasserstoffabgabe. Schon gegen 80° zeigen sich Schmelzerscheinungen, später wird die Substanz jedoch wieder fest, um bei 197° endgültig zu schmelzen. In konz. Schwefelsäure tritt intensiv grünblaue Fluorescenz auf. Wir analysierten ein saures, wasserhaltiges Salz.

0,1008 g Subst.: 0,073 g AgBr.

$C_{24}H_{20}O_2Br_2, H_2O$ Ber. Br 30,85 Gef. 30,82.

2,6-Diphenyl-4-(2-oxyphenyl)-pyryliumbromid (entspr. Formel II).

Eine Eisessiglösung des methylierten Bromids wurde mit 48-proc. Bromwasserstoffsäure einen Tag lang rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten fiel das entmethylierte Bromid krystallinisch aus. Die Entmethylierung gelingt auch ohne Eisessig mit höchstprozentiger wäßriger Bromwasserstoffsäure ohne Anwendung des Autoklaven. Aus Eisessig und Äther umkrystallisiert, zeigt das rote, violettglänzende Bromid den Schmelzp. 245—246°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver blaugrüner Fluorescenz.

0,1023 g Subst.: 0,0478 g AgBr.

$C_{23}H_{17}O_2Br$ Ber. Br 19,72 Gef. Br 19,61.

Es ist möglich, die Kondensation des 2-Methoxybenzaldiacetophenons zum 2,6-Diphenyl-4-(2-methoxyphenyl)-pyryliumbromid und dessen Entmethylierung in einem einzigen Prozeß durchzuführen und zwar durch Kochen des Methoxydiketons mit höchstkonz. Bromwasserstoffsäure. Die dabei auftretende Abspaltung von Acetophenon beeinträchtigt die Ausbeute bis auf etwa 25 Proc. der Theorie. Überdies besteht die Gefahr unvollständiger Entmethylierung.

Digitized by Google

Am sichersten geht man bei Vornahme der Entmethylierung mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 160°, wobei man das entsprechende, aus Salzsäure umkrystallisiert, in feinen, roten, seidenglänzenden Nadeln erscheinende *Chlorid* erhält, welches bei 227—228° schmilzt.

0,10 g Subst.: 0,0399 g AgCl.

$C_{23}H_{17}O_2Cl$ Ber. Cl 9,83 Gef. Cl 9,87.

Das *Pikrat* der entmethylierten Pyryliumbase bildet rote Nadeln vom Schmelzp. 238°.

5,7522 mg Subst.: 0,387 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{29}H_{19}O_9N_3$ Ber. N 7,6 Gef. N 7,87.

2,6-Diphenyl-4-(2-acetoxyphenyl)-pyryliumperchlorat.

Das 1,6-Diphenyl-4-(2-oxyphenyl)-pyryliumchlorid löst sich in Acetonhydrid mit rotbrauner Farbe, man kocht diese Lösung nun nur solange, bis die Farbe ins grünliche umschlägt. Das mit Überchlorsäure gefällte Perchlorat bildet aus Aceton–Äther gelbe Nadeln. Schmelzp. 191—194°.

0,1677 g Subst.: 0,0538 g AgCl.

$C_{25}H_{19}O_7Cl$ Ber. Cl 7,6 Gef. Cl 7,94.

Die freie *Acetylverbindung* erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung obigen Perchlorats mit wenig wäßriger Natriumacetatlösung. Nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol oder Aceton schmelzen die farblosen Krystalle bei 112—113°. Eine Blaufärbung wird beim Schmelzen nicht beobachtet.

5,9456 mg Subst.: 16,991 mg CO_2, 2,7643 mg H_2O.

$C_{25}H_{20}O_4$ Ber. C 78,16 H 5,25

Gef. „ 77,96 „ 5,2.

Die Formel dieses Acetylderivates entspricht der unter III a—c angegebenen. Acetyliert ist die OH-Gruppe des Phenylkerns.

Einwirkung schwacher Alkalien auf 2,6-Diphenyl-4-(2-oxyphenyl)-pyryliumsalze.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chlorids genannter Base mit Pyridin und Wasser, so fällt die Anhydrobase als flockiger, blauer Niederschlag aus, der sich bei längerem Stehen in ein gelbes Produkt verwandelt. Nimmt man die blaue Verbindung sofort in Äther auf, so löst sie sich mit schöner rein blauer Farbe, die allmählich blasser wird und schließlich in ein tiefes Gelb übergeht. Verdunstet man die noch blaue ätherische Lösung im Vakuum, so ist der Rückstand

Digitized by Google

zwar noch blau, bei jedem Reinigungsversuch verwandelt er sich jedoch in eine gelbe Substanz. Diese bildet nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol oder Pyridin gelbe Nadeln vom Schmelzp. 131°.

6,4 mg Subst.: 19,96 mg CO_2, 3,049 mg H_2O.

$C_{23}H_{16}O_2$	Ber. C 85,16	H 4,98
	Gef. „ 85,08	„ 5,33.

Konz. Schwefelsäure färbt die Substanz zunächst rötlich, diese löst sich dann mit gelber Farbe und grünblauer Fluorescenz.

Dieser gelbe Körper erwies sich als identisch, auch der Mischprobe nach, mit dem von Feuerstein und v. Kostanecki bereits beschriebenen Phenacylidenflaven.[1])

Dieses Phenacylidenflaven entsteht nun immer, wenn man obige Pyryliumsalze mit Alkali behandelt. Auch die Einwirkung von Ammoniak, welche sonst spielend leicht und quantitativ zu Pyridinderivaten führt, läßt neben letzteren noch gelben Körper sich bilden.

Pikrat. Löst man die gelbe Verbindung in Benzol, dem man 1 Mol Pikrinsäure zugesetzt hat, so wachsen aus der Lösung allmählich dunkelrote, derbe Prismen vom Schmelzp. 145°.

9,223 mg Subst.: 0,593 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{29}H_{19}O_9N_3$	Ber. N 7,6	Gef. N 7,47.

Dieses Pikrat war identisch (Mischprobe) mit dem in analoger Weise aus Kostaneckischem Phenacylidenflaven dargestellten Pikrat.

Abbau des Phenacylidenflavens zum Flavon.

In Ergänzung der Angaben Kostaneckis fanden wir, daß sich Phenacylidenflaven aus o-Oxybenzaldiacetophenon nicht allein mit verdünnter Salzsäure, sondern sogar mit Essigsäure bildet, daß es noch ganz schwach basische Eigenschaften hat (Pikratbildung) und sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Fluorescenz auflöst. In Berührung mit Brom färbt es sich tief rot.

Schon Feuerstein und v. Kostanecki haben ihr Phenacylidenflaven abgebaut und als Spaltprodukte Acetophenon und 2'-Oxybenzalacetophenon erhalten, welch letzteres weiter in o-Oxyacetophenon und Benzoesäure zerlegt werden konnte. Da sie die Spaltung mittels alkoholischem Kali ausführten, gelang es ihnen nicht, die intermediäre Bildung von Flavon nachzuweisen, welches unter solchen Umständen zu o-Oxychalkon weiter verseift wird. Für die Gültigkeit der angenommenen Formel IV war der Flavonnachweis jedoch wichtig, welcher dadurch unschwer gelang, daß wir den Abbau des Phenacylidenflavens durch Oxydation vornahmen. Allerdings war die Ausbeute an Flavon, wie zu erwarten war, sehr gering.

[1]) B. **31**, 710 (1898).

Digitized by Google

Eine Pyridinlösung von 2,5 g Phenacylidenflaven wurde nach und nach mit 4,2 g fein pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt. Alsdann war kein unverändertes Keton mehr nachweisbar. Die von Braunstein abfiltrierte Lösung ergab beim Versetzen mit Wasser 0,2 g Flavon vom Schmelzp. 97°. Mit konz. Schwefelsäure zeigte dasselbe blauviolette Fluorescenz.

5,7425 mg Subst.: 17,07 mg CO_2, 2,3847 mg H_2O.

$C_{15}H_{10}O_2$	Ber. C 81,06	H 4,54
	Gef. „ 81,09	„ 4,64.

Wir isolierten ferner in Substanz 0,3 g Benzoesäure, während die Waschwasser davon noch 2—2,4 g enthielten. Diese Menge Benzoesäure ist durch weitere Oxydation des Flavons entstanden. Das hierbei zu erwartende o-Oxyacetophenon bzw. Salicylsäure haben wir nur durch die Violettfärbung mit Eisenchlorid nachgewiesen.

2,6-Diphenyl-4-(2-methoxyphenyl)-pyridin.

2,6-Diphenyl-4-(2-methoxyphenyl)-pyryliumbromid wurden in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt. Das gelblich weiße Produkt wurde aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 122° erhalten. Zeigt in konz. Schwefelsäure violette Fluorescenz.

0,221 g Subst.: 8,2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{24}H_{19}ON$	Ber. N 4,15	Gef. N 4,32.

2,6-Diphenyl-4-(2-oxyphenyl)-pyridin.

Durch 6 stündiges Erhitzen obiger Methoxyverbindung mit konz. Salzsäure auf 150—160° im Rohr, erhält man 1. weiße, 2. gelbe, violett glänzende Krystalle.

Letztere sind das Chlorhydrat. Erstere erwiesen sich als freie Base die durch Salzsäure in alkoholischer Lösung in erstere überführbar waren.

Die Base bildet aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzp. 178°. Sie lösen sich in verdünnten Alkali nur sehr wenig mit schwach gelblicher Farbe. Eine alkoholische Lösung der Base wird mit Alkali gelblich gefärbt. In konz. Schwefelsäure tritt violette Fluorescenz auf.

5,6204 mg Subst.: 0,208 ccm N (14°, 747 mm).

$C_{23}H_{17}ON$	Ber. N 4,33	Gef. N 4,33.

Das gelbe *salzsaure Salz* enthält 1 Mol HCl, es zeigt bei 139° Gasentwicklung, schmilzt aber erst bei 220°.

0,1276 g Subst.: 3,66 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{23}H_{18}ONCl$	Ber. Cl 9,86	Gef. Cl 10,3.

(Geschlossen am 10. Oktober 1924.)

Digitized by Google

Der Inhalt dieses Heftes ist Willy Marckwald (geb. 5. Dez. 1864) zum Fest des 60. Geburtstages von Schülern und Freunden gewidmet.

Über Osmiumtetroxyd;

von *H. v. Wartenberg.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem anorgan. chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingelaufen am 10. September 1924.)

§ 1. Zur näheren Kenntnis des merkwürdigen Osmium-4-oxydes wurden im Laufe einiger Jahre, von etwa 10 g Metall ausgehend, mehrere Eigenschaften untersucht, über die berichtet werden soll. Zur Aufarbeitung wurden die OsO_4-haltigen Lösungen oder damit beladene Gase in Natronlauge geleitet, mit Alkohol unter Kochen zum Dioxydhydrat reduziert und dieses nach gutem Neutralisieren (Ruff [1]) mit Lackmuspapier (eben blau) zum Absitzen gebracht. Versucht man, dieses „Hydrat" im Wasserstoffstrom zu reduzieren, so explodiert es unter Wasserabgabe bei etwa 150°, so daß dieser Teil der Operation schwierig wird, besonders bei großen Mengen. So wurde z. B. das Dioxydhydrat von etwa 5 g Metall auf dem Wasserbad getrocknet (wobei leichte Oxydation zu OsO_4), dann wochenlang im Vakuumexsiccator über P_2O_5 aufbewahrt und erst CO_2 eingelassen. Nach kurzem Öffnen des Exsiccators wurde eine kleine Probe entnommen und der Deckel wieder aufgesetzt. Nach einigen Minuten erfolgte eine heftige Explosion, die den Deckel bis an die Zimmerdecke schleuderte, und vom Osmium blieben nur einige schwarze Flecken auf den Trümmern übrig. Anscheinend oxydierte die beim Öffnen eingedrungene Luft das Dioxydhydrat, wobei Erwärmung eintrat, die genügte, das ganze Hydrat zu zerlegen. Es wurde nun gefunden, daß sich dieses

[1]) Ruff u. Bornemann, Z. a. Ch. 65, 429 (1910).

Digitized by Google

sogenannte Hydrat ohne Gefahr erhitzen ließ, wenn man den abgesetzten Brei unausgewaschen, eventuell noch unter Zusatz von NaCl eindampfte (dauert etwa 12 Stunden), im Luftbad auf 150° erhitzte, und dann unter Einleiten von Wasserstoff durch den durchbohrten Deckel in etwa $^1/_4$ Stunde auf Rotglut brachte. Das Salz hindert jede Verpuffung. Das geglühte Metall wird nunmehr gewaschen und noch einmal im Rosetiegel in Wasserstoff geglüht. Hat man Natronlauge aus Na-Metall angewandt, so enthält das Os keine Tonerde, die sonst unvermeidlich aus der neutralen Lösung mitfällt, aber bei der Wiedergewinnung von OsO_4 durch Verbrennen des Metalls im Sauerstoffstrom nicht weiter stört. Auf diese Weise ließ sich das OsO_4 immer quantitativ wiedergewinnen.

Es wurde auch versucht, das Metall direkt aus dem Tetroxyd zu gewinnen durch Reduktion in einer umgekehrten Wasserstoffflamme. Hierzu wurde Wasserstoff durch ein Hartglasrohr in einen tubulierten 1-Literkolben eingeleitet und konzentrisch darin ein Quarzrohr angebracht, durch welches der mit OsO_4 gesättigte Sauerstoffstrom eintrat. Der Ballon wurde zur Hälfte mit Wasser gefüllt, so daß die heißen Flammengase auf dieses aufprallten, und äußerlich mit Wasser überströmt. Die Zündung erfolgte nach völliger Füllung mit Wasserstoff elektrisch. In der Tat trat auch beim Zuleiten des Sauerstoffs eine helle Flamme auf, aus welcher sich jedoch nicht Os, sondern braunes OsO_2 an den Wänden und in dem Wasser niederschlug. Die Verteilung war so fein, daß die Lösung einen Tag braun blieb. Das gebildete OsO_2 ließ sich dann abfiltrieren und reduzieren. Dieser Weg führte also nicht zum Ziel.

§ 2. *Löslichkeit.* In eine kleine Stöpselflasche wurde OsO_4 eingewogen und im Lauf einiger Wochen Wasser in kleinen Mengen zugegeben, bis alles gelöst war. Da Wasser OsO_4 nicht benetzt, erfolgte die Lösung nur langsam. Die Wassermenge ließ sich auf $\pm$ 0,02 g (bei 20 g) feststellen. Es löste sich bei 18° in 19,82 g H_2O, 1,283 g OsO_4 oder in 100 g H_2O 6,47 g OsO_4 zu einer hellgelben Lösung.

Ein sehr viel besseres Lösungsmittel ist Tetrachlorkohlenstoff, in dem sich das OsO_4 schnell zu einer hellgelben beständigen Flüssigkeit löst, und zwar bei 20° in 100 g CCl_4 (trocken rein), 250 g OsO_4 ($\pm$ 10 g).

Digitized by Google

Da sich rund 40 mal mehr OsO_4 in CCl_4 als in H_2O löst, kann man es aus sauren Lösungen mit CCl_4 ausschütteln, da der Teilungskoeffizient rund $^1/_{40}$ sein wird. Wurden 25 ccm einer 1-proc. OsO_4-Lösung mit 1 Tropfen HNO_3 versetzt und mit je 2,5 ccm CCl_4 geschüttelt, so zeigte die CCl_4-Schicht, durch Schütteln mit NaOH-Lauge geprüft, nach viermaligem Schütteln eine schwache, nach sechsmaligem Schütteln eine gerade noch merkliche Gelbfärbung in 5 cm dicker Schicht. Wie besondere Versuche ergaben, kann man noch $^1/_{1000}$ Proc. OsO_4 durch die Gelbfärbung in NaOH erkennen. Theoretisch hätte der OsO_4-Gehalt nach sechsmaligem Schütteln auf $^1/_{16000}$ sinken sollen, d. h. auf rund $^1/_{200}$ Proc., was praktisch also auch durch sechsmaliges Ausschütteln erreichbar war. Nunmehr wurden die 15 ccm ausmachenden CCl_4-Auszüge mehrmals mit je 2,5 ccm einer 25-proc. NaOH-Lauge geschüttelt und die CCl_4-Schicht jedesmal in einen sauberen Scheidetrichter abgelassen. Die erste Ausschüttlung war schwarzbraun, die zweite gelb, die dritte farblos. Das Verteilungsgleichgewicht liegt hier also völlig auf der alkalischen Seite und das OsO_4 muß offenbar als $HOsO_5$-Ion in diese Lösung übergehen. Das Tetroxyd bildet also eine ausgesprochene Säure und man könnte auf diesem Wege den Dissoziationsgrad bestimmen. Dies geht nicht mit H_2-Konzentrationsketten, da die mit H_2 beladenen Pt-Bleche sofort Os abscheiden. Auf diesem Wege läßt sich eine auch sonst verunreinigte OsO_4-Lösung leicht konzentrieren. Bei größeren Mengen könnte fraglos nach Überführung des OsO_4 in das CCl_4 durch Anwendung relativ kleiner Alkalimengen eine noch viel stärkere Konzentration als im Beispiel (1 : 5) herbeigeführt werden.

§ 3. *Dampfdrucke.* Die Dampfdruckmessungen von OsO_4 wurden bei tiefen Temperaturen nach der Überleitungsmethode, bei höheren nach einer statischen Methode vorgenommen.

Bei tiefen Temperaturen wurde mit P_2O_5 getrocknetes, elektrisch gemessenes, elektrolytisches Knallgas durch ein Gefäß mit herumgewickelter Glasschlange nach umstehender Zeichnung geleitet, in welches OsO_4 hineinsublimiert war. Erst mit Hilfe dieses Gefäßes gelang es, eine von der Strömungsgeschwindigkeit einigermaßen unabhängige OsO_4-Konzentration im Abgas zu erhalten, während andere Konstruktionen mit

Digitized by Google

Glasperlen oder Glaswolle (durch Überleiten von Ozon gereinigt von Spuren organischer Substanzen) ungeeignet waren. Das Gefäß steckte in Eis bzw. stark gerührtem Alkohol, in welchen ein Blechrohr ragte, in das von Hand flüssige Luft nach Bedarf getröpfelt wurde. Zur Bestimmung der kleinen mitgeführten OsO_4-Mengen wurde eine neue colorimetrische Methode ausgearbeitet. Das OsO_4 wurde in einem Schlangenrohr in reinster NaOH-Lauge aus Metall (1—5 n) aufgefangen, die Lösung in ein 2 cm langes Colorimeterrohr gegossen, nachgespült, mit etwas H_2S-Wasser eine kolloidale Lösung von Osmiumsulfid erzeugt und das Rohr colorometriert gegen eine gleich gefärbte stabile Lösung von Bismarckbraun und Nigrosinschwarz. Diese Vergleichslösung war geeicht mittels sorgfältig synthetisch hergestellter Osmiumsulfidlösung (bereitet aus einer OsO_4-Lösung von 1,766 g pro Liter). Die Konzentration der Lauge, die Art der Fällung, die Art der Verdünnung erwies sich als einflußlos und die Eichung ergab eine genaue Proportionalität zwischen Colorimeterablesung und Konzentration. Bei Berechnung wurde der Barometerstand gemessen und zuerst der Molenbruch berechnet. Bei einem Versuch wurde z. B. bei 0° bei 0,500 Amp. 8 Minuten (= 41,82 ccm Knallgas) durchgeleitet und am Colorimeter ein Gehalt von 0,49 mg OsO_4 als mitgeführt festgestellt, entsprechend 0,0431 ccm OsO_4-Dampf, woraus ein Dampfdruck von 0,779 mm resultierte. Das benutzte Alkoholthermometer wurde mit einem Stockschen SO_2-Thermometer bei den Versuchstemperaturen geeicht, das den richtigen Hg-Schmelzpunkt anzeigte. Die Temperaturen sind daher auf $^1/_{10}{}^0$ sicher. Die Resultate ergeben folgende Tabelle:

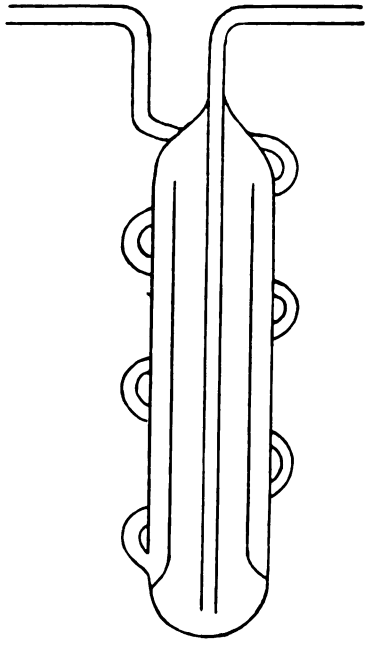


Fig. 1.

Digitized by Google

Amp.$^{0°}$	mm	Amp.$^{-19,6°}$	mm	Amp.$^{-88,0°}$	mm
0,50	0,779	0,578	0,117	2,50	0,0135
0,50	0,779	0,576	0,111	2,514	0,0138
0,906	0,763	0,556	0,117	1,224	0,0140
0,906	0,760	0,550	0,113	1,202	0,0136
0,878	0,810	1,162	0,123	1,202	0,0136
0,879	0,779	1,143	0,120	Mittel:	0,0137
2,334	0,745	1,200	0,120		
2,368	0,824	1,200	0,120		
0,518	0,730	2,488	0,123		
0,538	0,755	2,490	0,124		
0,538	0,730	Mittel:	0,115		
0,816	0,783				
0,814	0,765				
1,764	0,788				
2,224	0,814				
2,234	0,801				
Mittel:	0,775				

Die Sättigung erscheint nach den Versuchen vollkommen. Die Zahlen lassen sich durch die Gleichung darstellen:

$$\log p_{\text{Atm.}} = -\,13500/4{,}57\,T + 7{,}83\,.$$

Die nach dieser Gleichung zurückberechneten Temperaturen weichen um $\pm\,{}^1/_{10}{}^0$ von den beobachteten ab.

§ 4. Für die Dampfdrucke des *flüssigen* OsO_4 wurde die Methode von A. Smith und A. Menzies[1]) benutzt. An einem mit PTR-Thermometer verglichenen Thermometer war ein Glaskügelchen mit OsO_4 und U-förmig nach unten gebogener enger Capillare gebunden. Beide tauchten in konz. Schwefelsäure und waren mit einer Wasserluftpumpe, Puffergefäß und gutem Quecksilbermanometer verbunden und wurden in einem Ölbade langsam erwärmt. Es wurde wie üblich das Bad auf eine bestimmte konstante Temperatur erwärmt und vorsichtig so lange Luft ausgepumpt, bis aus der Capillare ein regelmäßiger Dampfblasenstrom entwich. Dann wurde vorsichtig Luft eingelassen, bis der Blasenstrom gerade aufhörte und das Manometer ab-

[1]) A. Smith u. A. Menzies, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 907 (1910).

Digitized by Google

gelesen. Das Manometer wurde auf 0° korrigiert. Eine Korrektion wegen Capillarkräfte wurde nicht angewandt, da Vorversuche mit Wasser die richtigen Zahlen ergaben. Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten:

Nr.	t	p_{mm}
1	40,2	11,0
2	51,0	32,0
3	51,6	33,0
4	62,0	59,5
5	62,2	61,0
6	67,8	79,0
7	91,0	205,4
8	96,2	250,4
9	96,8	258,4
10	132,0	714,6
11	136,4	757,6

Die Zahlen für das flüssige OsO_4 gibt die Formel auf $^1/_2{}^0$ genau wieder:

$$\log p_{Atm.} = -\ 10100/4{,}57\ T + 5{,}49\,.$$

Die graphische Darstellung (vgl. Fig. 2) ergibt den Schmelzpunkt bei 40,1°, bei welcher in der Tat das OsO_4 der Beobachtung nach schmolz, sowie den Siedep. 129°.

Bemerkenswert ist, daß die Dampfdruckkurve des Wassers ganz dicht und fast parallel der Dampfdruckkurve des OsO_4 verläuft (vgl. Fig. 2). Dieser Parallelismus geht bis zur kritischen Temperatur.

§ 5. *Kritische Temperatur.* Nach der Methode von Marckwald-Rassow[1]) wurden etwa 1,3 mm weite, 20 mm lange, an den Enden schwanzartig ausgezogene Quarzcapillaren etwa zur Hälfte mit OsO_4 gefüllt und abgeschmolzen. Ein Schwanz wurde an einen Quarzfaden als Halter angeschmolzen und in den Mittelkanal eines elektrisch geheizten kleinen Kupferblockes versenkt, wobei eine senkrecht zu diesem Kanal angebrachte, mit Glimmer verdeckte 5-mm-Bohrung die Durchsicht gestattete. Das Röhrchen wurde mit einer 10fach ver-

[1]) Marckwald-Rassow, Z. a. Ch. 114, 117 (1920).

Digitized by Google

größernden Binokularlupe beobachtet und die Temperatur durch ein daneben liegendes genau geeichtes Thermoelement auf $\pm$ 0,05° genau gemessen. Die kritischen Erscheinungen waren ausgezeichnet zu sehen. Die Präparate zeigten denselben Schmelzpunkt nach dem Versuch wie vorher.

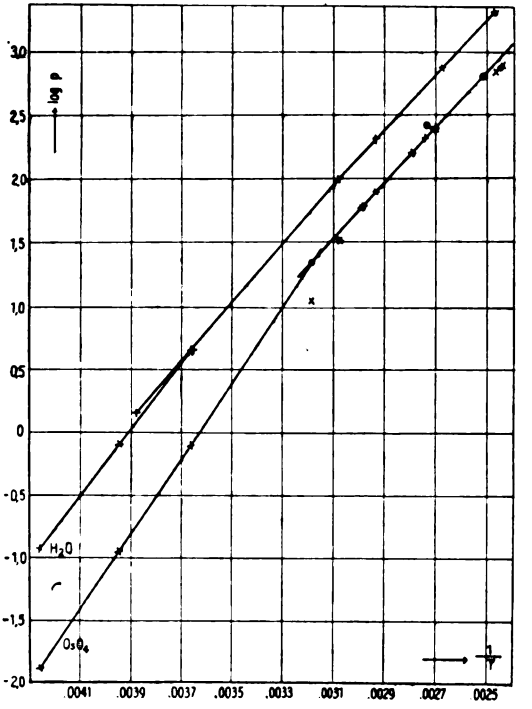


Fig. 2.

Bei Rohr I verschwand der Meniscus dicht am oberen Ende bei 405,5°.

	Temperatur steigend	Temperatur sinkend
Bei Rohr I verschwand der Meniscus ganz oben bei	405,5°	—
Bei Rohr II verschwand der Meniscus im oberen Fünftel bei	405,5°	404,8°
Bei Rohr III verschwand der Meniscus im oberen Drittel bei	404,8°	404,2°
Bei Rohr IV verschwand der Meniscus im unteren Fünftel bei	404,8°	404,2°

Digitized by Google

Das Mittel für die kritische Temperatur war demnach 404,8°.

Zur Bestimmung des kritischen Volumens wurde Rohr II benutzt (das geeignetste Rohr I ging entzwei), bei dem der Meniscus an einer leicht wiederauffindbaren Stelle verschwunden war. Es wurde geöffnet, der OsO_4-Inhalt zu 0,0115 g gewogen und mehrmals mit Quecksilber ausgewogen. Volumen bis zur Marke 0,0064 ccm, ganzes Volumen 0,00800 ccm (ohne Berücksichtigung der Erweiterung des Quarzröhrchens durch Druck und Temperatur). Damit wird das kritische Volumen, bezogen auf das des Dampfes unter normalen Bedingungen, zwischen den Grenzen festgelegt (ganzes Rohr oder nur bis zur Marke) zu 0,0079 bzw. 0,0066. Man wird das kritische Volumen demnach auf 0,007 schätzen dürfen.

Der kritische Druck ließ sich in Ermanglung einer gegen flüssiges OsO_4 stabilen Absperrflüssigkeit nicht ohne weiteres ermitteln. Dagegen läßt er sich bei der großen Ähnlichkeit der Dampfdrucke mit denen des Wassers mit ziemlicher Annäherung berechnen nach der van der Waalsschen Gleichung:

$$\log p/p_k = a(1 - T_k/T),$$

in der die Konstante $a =$ der des Wassers zu 3,26 gesetzt wird, womit für den kritischen Druck 170 Atm. folgt für OsO_4.

§ 6. *Schmelzwärme.* Da nur kleine Mengen OsO_4 (etwa 6 g) zur Verfügung standen, wurde die Methode von Favre-Silbermann-Schottky[1]) gewählt. Ein kleines Eiscalorimeter mit 13 mm weitem, 100 mm langem inneren Rohr wurde in Watte gepackt, in einen großen Thermostaten ($\pm$ $^1/_{100}$°) getaucht, so daß die geteilte Capillare herausragte. Das Calorimeter war mit Toluol gefüllt und die im Reagenzglas beim Erstarren des unterkühlt eingebrachten OsO_4 auftretende Wärmetönung dehnte das Toluol meßbar aus. Das OsO_4 war in Glas eingeschmolzen und dieses wurde naß in das zur Wärmeübertragung im Reagenzglas befindliche Wasser getaucht, nachdem es auf 25 bzw. 30° unterkühlt war. Man beobachtete den Gang des Fadens, bis die Erstarrung plötzlich eintrat, maß dann den Ausschlag und schließlich den Gang der Nachperiode. Durch graphische Extrapolation wurde der Ausschlag für den Moment des beginnenden Erstarrens ermittelt. Der Wert der Teilung in cal

[1]) Schottky, Ph. Ch. 54, 425 (1908); Phys. Z. 10, 634 (1909).

Digitized by Google

wurde durch zwei auf gleiche Weise behandelte Substanzen ermittelt, deren Schmelzwärme von mehreren Autoren übereinstimmend bestimmt war, Benzophenon und Dibenzyl, die sich auf 25 bzw. 30° unterkühlen ließen. Die beobachteten molekularen Schmelzwärmen[1]) sind:

Benzophenon: 4,31, 3,95, 4,16; im Mittel: 4,17 ± 3 Proc. Cal,
Dibenzyl: 5,68, 5,54; „ „ 5,60 ± 1 „ „

Die Präparate zeigten den richtigen Schmelzpunkt. Damit ergab sich für den Wert von 1 cm der Capillare in cal aus je 6 Versuchen:

bei 25° 13,46 ± 3 Proc. cal,
„ 30° 14,00 ± 1,2 „ „

Mit 6,075 g OsO_4 wurden folgende Ausschläge erhalten in Zentimeter:

Bei 25°: 5,91, 5,92, 5,91, 5,94, 5,96, 5,91.
„ *30°*: 5,84, 5,85, 5,90, 5,85, 5,73, 5,95, 5,88, 5,88.

Daraus folgen als Mittelwerte 5,94 bzw. 5,86 cal und für die molekulare Schmelzwärme (254,9 g) 3,41 ± 2 Proc. Cal. Diese Zahl stimmt genau mit der in § 3—4 bestimmten Differenz der Verdampfungswärmen des festen und flüssigen OsO_4.

§ 7. *Geruchsgrenze.* Das aus dem auf −30° abgekühlten Gefäß entweichende Knallgas (§ 3) roch gerade noch deutlich nach OsO_4. Unabhängig davon zu anderer Zeit angestellte Versuche zeigten, daß bei −38,5° der Geruch noch gerade wahrnehmbar war, bei −34° sehr deutlich. Die Reizschwelle liegt also in der Nähe einer Konzentration von 2×10^{-5} mg/ccm. Nach Tigerstedt[2]) liegt diese Reizschwelle bei:

Chloroform: 3×10^{-3} mg/ccm Skatol: 4×10^{-10} mg/ccm
Jodoform: 6×10^{-5} „ Jonon: 1×10^{-10} „
Campher: 5×10^{-8} „

Der überaus charakteristische Geruch des Tetroxyds gehört also nicht zu den leichtest wahrnehmbaren. Der beim Arbeiten sehr lästige Geruch läßt sich übrigens völlig beseitigen, wenn man die Nasenlöcher mit Watte verstopft. Schmecken tut man beim Einatmen durch den Mund nichts. Sobald man einen beißenden Schmerz in den Augen verspürt, muß man sie

[1]) Landolt, Börnstein (V) 1472 (1923).
[2]) Tigerstedt, Handbuch d. physiol. Methodik. Leipzig, Hirzel, 1910.

Digitized by Google

waschen. Sonst stellt sich nach einigen Stunden eine mehrere Stunden anhaltende sehr merkliche Verminderung der Sehschärfe ein (man kann nicht mehr lesen).

§ 8. *Oberflächenspannung.* Um mit Hilfe der Eötvösschen Regel einen Aufschluß darüber zu erhalten, ob die Analogie mit dem teilweise polymerisierten Wasser noch weiter ginge, wurde die Oberflächenspannung ermittelt durch Beobachtung des Druckes, der dazu nötig war, um Blasen aus einer gerade eintauchenden scharfrandigen 1 mm-Platincapillare auszutreiben. Es wurde dazu ein weites Hg-Manometer, dessen Hg-Flächen mit konzentrierter H_2SO_4 bedeckt waren, benutzt, das mit Hilfe eines Horizontalmikroskopes leicht auf $^1/_{100}$ mm genau abgelesen werden konnte. Die Eichung der Anordnung erfolgte mit Wasser und geschmolzenem NaCl[1]) (73,0 bzw. 95,0 dyn/cm), wobei sich übereinstimmend eine Korrektur von + 15 Proc. an den aus den Dimensionen berechneten Werten ergab. Es fand sich so für OsO_4 bei 50°: 49,8, bei 100°: 42,2 dyn/cm, was gradlinig extrapoliert für die Oberflächenspannung 0 die kritische Temperatur 390° gibt, anstatt der gefundenen 405, also wie üblich etwas zu niedrig.

§ 9. *Dichten.* Zur Anwendung der Eötvösschen Regel mußten noch die Dichten des flüssigen OsO_4 bestimmt werden. Dazu wurden 3,830 g OsO_4 in eine in $^1/_{100}$ geteilte 1 ccm-Pipette, die unten haarfein ausgezogen war, eingesogen und unten abgeschmolzen. Die Pipette kam in ein hohes stark gerührtes Wasserbad, und der Meniscus wurde mit einem schwach vergrößernden Mikroskop mit Okularteilung beobachtet. Für dieselben Teilstriche war die Pipette vorher auf dieselbe Weise mit gewogenem Quecksilber geeicht. Es ergab sich so, daß die 3,830 g OsO_4 bei 42° das korr. Volumen 0,863 ccm, bei 1000° 0,914 ccm einnahmen. Der Ausdehnungskoeffizient, $v = v_{42}(1 + \alpha t)$, betrug demnach $\alpha = 0{,}00102$, die Dichten bei 42° 4,44, bei 100° 4,19.

Im festen Zustand wurde die Dichte in einem kleinen Pyknometerfläschchen von 1,370 ccm bestimmt, wobei das OsO_4 im geschmolzenen Zustande mit 0,783 ccm Wasser überschichtet war. Die der Löslichkeit des Oxyds in Wasser entsprechende

[1]) Jäger, Z. a. Ch. **101**, 1 (1917).

Digitized by Google

Menge (0,051 g) wurde abgezogen und der schwachen Lösung dasselbe Verhalten wie Wasser zugeschrieben. Das spez. Gewicht ergab sich so zu 4,906 bei 22°, wenn man die übliche Korrektion auf 4° und den leeren Raum anbrachte.

In der Nähe des Siedepunkts ist somit das Molekularvolumen des OsO_4 60,8. Da das des Os 8,5 ist, bleibt für jedes Sauerstoffatom 13, also sehr nahe der nach der Koppschen Regel für Carbonylsauerstoff zu erwartenden Zahl 12,2.

Da die extrapolierte Oberflächenspannung bei 42° 51,0 beträgt, ergibt somit die Eötvössche Regel:

$$M = \left(\frac{2{,}11\,(100-42)}{\frac{51}{\sqrt[3]{4{,}44^2}} - \frac{42{,}2}{\sqrt[3]{4{,}19^2}}} \right)^{\frac{3}{2}} = 246$$

anstatt 254,9. Das OsO_4 ist also eine nicht assoziierte Flüssigkeit, da es den für normale Flüssigkeiten geltenden Faktor 2,11[1]) hat.

§ 10. *Bildungswärme.* Osmiumpulver wurde mit Sauerstoff von 25 Atm. verbrannt zu Osmiumtetroxyd. Da es auch in dünner Schicht allein nicht heftig genug verbrannte, sondern ein wesentlicher Procentsatz braunes OsO_2 blieb, wurde es mit etwa 25 Proc. reinstem Graphit (Verbrennungswärme 7854 cal pro Gramm[2]) gemischt. Schon durch Deville und Debray[3]) wurde festgestellt, daß OsO_4-Dampf mit Os unter Bildung von braunem Oxyd reagierte, dem sie die Formel Os_2O_3 zuschrieben. Nach Ruff und Ratsburg[4]) ist das Oxyd aber OsO_2. Das Osmiumpulver war in eine etwa 2 mm weite, 5 cm lange Röhre aus Seidenpapier gestopft und wurde schräg in ein unten geschlossenes Quarzrohr gelegt, welches in einem $2^1/_2$ cm weiten Stahlrohr steckte, welches oben mit einem verschraubbaren Verschlußstopfen versehen war zur Zuführung des Sauerstoffs und der elektrischen Zündung. Das Calorimeter wurde mit Benzoesäure und Achesongraphit geeicht, wobei die Rothschen Verbrennungswärmen benutzt wurden, und aus je 8 Versuchen zu 1125 ± 0,3 Proc. gefunden. Das Osmiummetall von Heraeus wurde durch Verbrennung im O_2-Strom in einem Quarzrohr analysiert. Es ent-

[1]) Morgan, Z. phys. Chem. 78, 129 (1911).
[2]) W. A. Roth u. Wallach, B. 46, 896 (1913).
[3]) C. r. 82, 1076 (1876).
[4]) Ruff u. Ratsburg, B. 50, 496 (1917).

Digitized by Google

hielt keine organischen Bestandteile und hinterließ 2,31 Proc. Rückstand, der aus 0,95 Proc. Eisen und 1,36 Proc. Platinmetall bestand. Um eine vollständige Verbrennung des Metalls zu bewirken, mußte etwas über $^1/_4$ seines Gewichts an Graphit beigemischt werden, so daß die eigentliche Verbrennungswärme des Osmiums nur $^1/_5$—$^1/_4$ der Gesamtwärmetönung ausmachte. Beimischung von Paraffinöl wäre vielleicht wirksamer gewesen, es sollte aber kein Wasser in die Bombe kommen, um nach dem Versuch durch Eintauchen der Bombe in heißes Wasser und Ablassen des Sauerstoffs in alkoholische Kalilauge das OsO_4 trocken gewinnen zu können.

Die Versuche gibt die Tabelle wieder:

Os g	Graphit g	Gesamtwärme	Verbrennungswärme des Graphits	Verbrennungswärme des Osmiums	Verbrennungswärme für 1 g Os
0,2128	0,0572	974,3	449,6	109,4	514,9
0,2347	0,0813	974,3	637,2	119,8	510,4
0,2934	0,0837	1009,1	656,1	114,0	490,8
0,3445	0,1342	141,9	1051,9	151,0	438,3
0,2377	0,0877	1018,1	687,4	123,8	520,8
0,2316	0,0868	997,3	680,3	108,0	466,3
0,2760	0,0842	995,6	660,0	128,6	465,9
0,2500	0,0822	974,3	644,3	121,0	484,0
0,2423	0,0883	1031,6	692,1	130,5	538,6
0,2373	0,0831	991,6	651,4	131,2	552,9
0,2508	0,0892	1028,3	699,2	120,1	478,9
0,3277	0,0972	1128,4	761,9	157,5	480,5
0,3042	0,0557	794,1	436,6	148,5	488,2
0,3392	0,0625	857,9	489,9	160,5	473,1
0,2635	0,0476	857,9	373,1	126,5	480,2
0,2584	0,0523	749,5	409,9	128,7	498,2

Die Korrektion wegen der 2,31 Proc. Verunreinigungen erhöhen diesen Wert für reines Osmium um 2,31 Proc. und erniedrigen ihn um die Verbrennungswärme der 0,95 Proc. Eisen. Da 1 g Fe 1600, 1 g Os 500 cal liefert, entsprechen diese: 0,95.1600/500 = 3,04 Proc. Os. In Summa sind also 3,04 — 2,31 = 0,71 Proc. vom Os-Gewicht abzuziehen, so daß der korrigierte Wert für 1 g Os 489,1 ± 1,5 Proc. cal ausmacht oder (Os = 190,9):

$$Os + 2O_2 = OsO_4 + 93{,}37\ Cal\ (\pm\ 1{,}5\ Proc.).$$

Digitized by Google

§ 11. *Temperaturbeständigkeit.* Bei der immerhin beträchtlichen Bildungswärme war zu erwarten, daß das OsO_4 auch bei hohen Temperaturen noch sehr beständig sei. Es zeigten sich zwar wiederholt beim Abschmelzen von Quarzgefäßen mit OsO_4 Schwärzungen, die jedoch durch Reduktion von durch Quarz leicht diffundierendem Wasserstoff zu erklären sind. Zur Kontrolle wurden etwa 3 ccm fassende dünne Quarzröhren mit wenigem OsO_4 beschickt und nach dem Auspumpen abgeschmolzen. Sie wurden in einen elektrischen Röhrenofen, der bis 1500° langsam geheizt wurde, für 1 Minute versenkt und dann rasch herausgezogen und in kaltes Wasser getaucht. Es zeigte sich niemals eine Schwärzung, so daß der Dampf bis zu dieser Temperatur als stabil gelten kann, da selbst bei großer chemischer Reaktionsgeschwindigkeit das heterogene System infolge der unvermeidlichen langsamen Diffusion wenigstens spurenweise erhalten geblieben wäre und auch die geringsten Mengen von Os oder niederen Oxyden in demselben durch Schwärzung zu erkennen gewesen wären.

§ 12. *Elektrische Leitfähigkeit.* In das in einem zugeschmolzenen Glasgefäß enthaltene geschmolzene OsO_4 tauchten zwei blanke Platinelektroden von 1 cm Länge, 0,2 cm Breite und 0,5 cm Abstand. Die Elektroden waren über einen Akkumulator mit bekannter Spannung an ein frisch geeichtes Spiegelgalvanometer geschlossen. Es war kein Ausschlag zu bemerken. Bei 0,1 mm Ausschlag wäre das spez. Leitvermögen $1{,}25.10^{-11}$ rez. Ohm gewesen. Das wirkliche spez. Leitvermögen ist also kleiner als 1.10^{-11} rez. Ohm.

§ 13. *Brechungsvermögen.* Das feste OsO_4 krystallisiert in stark glänzenden Krystallen, so daß ihm ein hohes Brechungsvermögen zugeschrieben wird. In Ermanglung geeigneter Apparate, dieses für die kleinen, in den üblichen organischen Einbettungsmitteln unbeständigen Krystallen zu messen, wurde es nach der mikroskopischen Methode[1]) im flüssigen Zustand in der Gegend des Schmelzpunktes untersucht. Unten auf einer kleinen elektrisch heizbaren Glasplatte war eine Marke angebracht und darüber eine zweite Glasplatte, getragen von zwei 1,01 mm dicken Glasstreifchen. Es wurde beobachtet, um wieviel man

[1]) Kohlrausch, Prakt. Physik 309 (1923).

Digitized by Google

die Mikrometerschraube des Tubus hochschrauben mußte, um nach Einbringung eines Tropfens zwischen die Glasplatten wiederum die Marke scharf zu sehen. Die Anordnung wurde mit Natriumlicht beleuchtet und mit Wasser ($n = 1{,}33$), Canadabalsam ($n = 1{,}54$) und Phenol ($n = 1{,}54$ bei 41°) geeicht. Die Messungen ließen sich gut darstellen, wenn man an Stelle des auf dem Instrument angegebenen Wertes von 0,01 mm für einen Teil der Schraube 0,0093 mm annahm. Bei OsO_4 mußte dementsprechend bei 1,01 mm Schichtdicke der Tubus um 0,355 mm gehoben werden, woraus folgt $n = 1{,}56$, also gar nicht besonders hoch.

Bei der Ausführung eines wesentlichen Teiles dieser Untersuchungen unterstützten mich, wie mit Dank hervorgehoben sei, die Herren W. Zebrowski, F. Scigalla, P. Orzechowski. Ferner habe ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften zu danken für die Überlassung einiger Apparate.

Zusammenfassung.

Es wurde die Ausfällung von Osmium aus Lösungen zum Zweck der Wiedergewinnung vereinfacht. § 1.

Es wurde bestimmt von OsO_4 die Löslichkeit in Wasser: 6,47 g in 100 g und in Tetrachlorkohlenstoff: 250 g in 100 g bei 20° und ein darauf basierendes Ausschüttlungsverfahren von OsO_4 angegeben. § 2.

Der Dampfdruck des festen OsO_4 ist $\log p_{Atm.} = -\,13500/4{,}57\,T + 7{,}83$

„ „ „ flüss. „ „ $\log p_{Atm.} = -\,10100/4{,}57\,T + 5{,}49$.

Der Schmelzpunkt ist 40,1°, der Siedep. 129°. § 3 u. 4.

Die kritische Temperatur ist 404,8°, das kritische Volumen 0,007, der kritische Druck (berechnet) 170 Atm. § 5.

Die calorimetrisch bestimmte molekulare Schmelzwärme ist 3,41 ± 2 Proc. Cal. § 6.

Die Geruchsgrenze liegt bei $2 \cdot 10^{-5}$ mg/ccm. § 7.

Die Oberflächenspannung beim Schmelzpunkt ist 49,8 dyn/cm. § 8.

Die Dichte beträgt im festen Zustand 4,91, im flüssigen Zustand beim Schmelzp. 4,44.

Der Ausdehnungskoeffizient ist 0,00102. Die Eötvössche Regel ergibt keine Assoziation. § 9.

Die molekulare Bildungswärme ist 93,4 Cal ± 1,5 Proc. Der Dampf ist bis 1500° völlig stabil. § 10 u. 11.

Die elektrische Leitfähigkeit ist kleiner als 10^{-11} rez. Ohm. § 12.

Der Brechungsexponent der flüssigen OsO_4 ist bei 45° 1,56. § 13.

Digitized by Google

Über die Dissoziationswärme der Sauerstoff- und Stickstoff-Molekel;

von *A. Eucken.*

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 13. Oktober 1924.)

1. Obgleich die Dissoziationswärme des zweiatomigen Sauerstoffs und Stickstoffs von verschiedenen Gesichtspunkten aus Interesse bietet, ist es bisher noch nicht gelungen, dieselbe, sei es direkt, sei es indirekt, mit einiger Sicherheit zu ermitteln.

Auf Grund der Tatsache, daß beide Gase bis zu der Temperatur von etwa 3500° noch keine Anzeichen einer irgendwie merklichen Dissoziation bieten, gelangt man (auf thermodynamischem Wege) lediglich zu einer *Grenze der Dissoziationswärme*, die etwa *bei 140 Cal.* liegt.

Es ist nun versucht worden, aus der *ultravioletten Grenzwellenlänge, bei der die photochemische Ozonbildung einsetzt, die Dissoziationswärmen des* O_2 zu erhalten; man gelangt auf diese Weise zu Werten in der Nähe von 150 Cal.[1]) Diese Berechnungsart beruht auf der Voraussetzung, daß bei der Ozonbildung intermediär tatsächlich freie Sauerstoffatome auftreten. Hierzu liegt indessen keinerlei Anlaß vor, sondern es ist aus verschiedenen Gründen erheblich wahrscheinlicher, daß das Ozon aus den photochemisch primär angeregten (energiereicheren) O_2-Molekeln durch Anlagerung normaler O_2-Molekeln unter intermediärer Bildung einer höheren Molekel (vermutlich O_6) entsteht.[2]) Der auch heute noch[3]) in der Regel als richtig angesehene photochemische Wert der Dissoziationswärme des Sauerstoffs beruht somit auf einer recht unsicheren Grundlage.

2. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die *Dissoziationswärme des Sauerstoffs und des Stickstoffs erheblich größer sein muß als 150 Cal.*

---

[1]) E. Warburg, Z. El. Ch. **26**, 58 (1920); Born u. Gerlach, Z. f. Phys. **5**, 440 (1921).

[2]) Vgl. A. Eucken, Z. f. phys. Ch. **107**, 436 (1924).

[3]) Vgl. v. Wartenberg, Z. El. Ch. **30**, 351 (1924).

Digitized by Google

Dieses Ergebnis wird zunächst (für den O_2) wahrscheinlich gemacht durch eine *einfache thermochemische Überlegung*: Nimmt man nämlich die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs nach H. Kohn[1]) zu rund 150 Cal. an, so gilt für die Bildung des Kohlenoxyds:

$$C_{Gas} + {}^1/_2O_2 = CO + 150 + 26 \text{ Cal.}$$

Setzt man ferner:

$$O = {}^1/_2O_2 + \frac{Y}{2},$$

$$C_{Gas} + O = CO + Z,$$

so folgt:

$$176 + \frac{Y}{2} = Z.$$

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß Y und Z (die Bildungswärmen der Molekeln O_2 und CO aus den gasförmigen Atomen) einander nahe gleich seien, denn beide Molekeln sind hinsichtlich ihrer Bindung (Zahl der Valenzelektronen) sicherlich nahe verwandt[2]) (die CO-Molekel besitzt ein derart kleines elektrisches Moment, daß sie den nichtpolaren Verbindungen zweifellos bereits sehr nahe steht); eher sollte man vielleicht wegen der Zahl der verfügbaren Valenzelektronen $Y > Z$ erwarten (vgl. Ziffer 7). Setzt man einfach $Y = Z$, so erhält man für die Dissoziation des Sauerstoffs:

$$Y \simeq 352 \text{ Cal.}$$

Da wahrscheinlich $Y > Z$, würde dieser Wert als *untere Grenze* anzusehen sein.

3. Einen anderen Weg, der zu noch etwas höheren Werten für die Dissoziationswärme des O_2 und N_2 führt, bietet die folgende Überlegung:

Die Dissoziationswärme W_D oder, mechanisch gesprochen, die Trennungsarbeit der Atome[3]) ist bedingt durch die

---

[1]) Z. f. Phys. 3, 141 (1920); 27, 305 (1924).

[2]) Noch ähnlicher müssen sich die Molekeln CO und N_2 sein, was ja durch die nahe Übereinstimmung zahlreicher physikalischer Eigenschaften (Siedepunkt usw.) bestätigt wird.

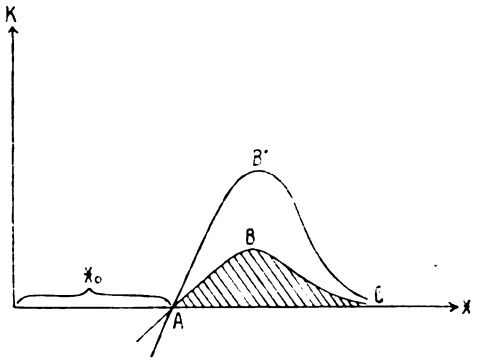
[3]) Dissoziationswärme und Trennungsarbeit werden streng genommen erst beim absoluten Nullpunkt identisch. Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationswärme indessen ist so geringfügig, daß sie für die folgenden Betrachtungen nicht ins Gewicht fällt.

Digitized by Google

Kraft K, die in jedem Punkte zwischen ihnen herrscht und zwar gilt:

$$W_D = \int_{x_0}^{\infty} K\,dx,$$

wenn x den als variabel betrachteten Abstand der Atome, x_0 den Abstand in normalen Zustande bedeutet. Der Verlauf von K als Funktion von x wird schematisch durch die Figur dargestellt; bekanntlich ist K für den Punkt x_0 gleich Null, steigt darauf linear mit x an, biegt nach einiger Zeit gegen die Abszissenachse um, durchläuft ein Maximum und verschwindet schließlich bei hohen Werten von x wieder.[1]) Indessen sprechen zahlreiche Erfahrungen dafür, daß K schon relativ frühzeitig, etwa bei $x = 2x_0$ praktisch gleich Null wird, d. h. die Reichweite der atomaren Kraft ist von der gleichen Größenordnung wie die Atomabstände anzunehmen. Die Dissoziationswärme W_D wird auf der Figur somit durch die schraffierte Fläche ABC



repräsentiert. Leider ist der Gesamtverlauf von K keiner direkten Bestimmung zugänglich, indessen besteht wenigstens die Möglichkeit, die Anfangsneigung $\frac{dK}{dx} = k'$ im Punkte x_0 zu ermitteln (vgl. weiter unten). Macht man nun die Voraussetzung, daß bei verschiedenen Molekeln der Verlauf von K annähernd der gleiche sei (d. h. daß das Verhältnis der Ordinaten der Figuren ABC und $AB'C$ überall konstant, daß also

[1]) Vgl. z. B.: M. Born, Der Aufbau der Materie, 2. Aufl., Berlin 1922; ferner A. Eucken, Grundriß d. physikal. Chem., 2. Aufl., Leipzig 1924, S. 90.

Digitized by Google

insbesondere die Reichweite stets nahezu gleich groß sei), so kann man, wie aus der Figur unmittelbar zu entnehmen ist, setzen:

$$k' \sim W_D \quad \text{oder} \quad k' = \text{Const.} \times W_D; \tag{1}$$

daher lassen sich mittels bekannter k'-Werte unbekannte W_D-Werte berechnen, wenn die Konstante „Const." empirisch für einige Fälle, bei denen gleichzeitig W_D angebbar ist, zu ermitteln ist.

Eine annähernde Konstanz der Größe „Const." ist indessen, selbst wenn man die Gleichheit der Reichweite der Kraft K bei verschiedenen Molekeln annimmt, zunächst nur bei nichtpolaren Verbindungen zu erwarten. Bei polaren Verbindungen ist außer der eigentlichen Dissoziationsarbeit die elektrostatische Wirkung der Ladungen der Atome zu berücksichtigen. Im Grenzfalle völliger Polarität, d. h., wenn das elektrische Moment der Molekel gleich dem Atomabstand × Zahl der Elementarladungen der Atome wäre, würde eine Trennung der elektrisch geladenen Atome nicht die Dissoziationsarbeit in die Atome, sondern die Ionisierungsarbeit liefern. In Wirklichkeit ist das elektrische Moment der meisten Molekeln indessen stets erheblich kleiner, als dieser Grenzfall es verlangt, selbst beim HCl beträgt es nur $^1/_3$ des aus Atomabstand und Elementarladung zu berechnenden Wertes; in anderen Fällen, z. B. beim CO und vermutlich auch beim NO, ist es erheblich kleiner. Man wird daher vermutlich den tatsächlichen Verhältnissen besser gerecht, wenn man bei derartigen Molekeln die zwischen den Atomen wirkende Kraft nicht ausschließlich den elektrischen Ladungen zuschreibt[1]), sondern in erster Linie *nichtpolaren* Kräften, deren Überwindung zur Trennung in neutrale Atome führt. Im folgenden soll daher die durch die Polarität bedingte elektrostatische Kraft nur als eine Zusatzkraft aufgefaßt werden, die den Zusammenhalt der Atome erhöht, aber nicht ausschließlich bedingt. Infolge der elektrostatischen Zusatzkraft wird der normale Atomabstand x_0, den die Atome *ohne* polare Bedingungen besitzen würden, ein wenig verkleinert. Ob hierbei nun eine Vergrößerung oder Ver-

[1]) Vgl. indessen Born u. Heisenberg, Z. f. Phys. **23**, 88 (1924), die den entgegengesetzten Standpunkt vertreten.

Digitized by Google

kleinerung von k' eintritt, d. h., ob k'_{polar} (bei Vorhandensein der elektrostatischen Zusatzkraft) größer oder kleiner als k'_{neutral} (ohne Vorhandensein derselben) ist, läßt sich von vornherein nicht angeben, da dies von den Entfernungsfunktionen der verschiedenen, einander überlagernden Kräfte abhängt. Die Erfahrung lehrt (vgl. Tab. 1), daß der Unterschied zwischen k'_{polar} und k'_{neutral} nicht sehr erheblich sein kann; im Durchschnitt scheint k'_{neutral} um etwa 10 Proc. größer als k'_{polar} zu sein.

Eine *experimentelle Bestimmung der Größe* k' wird ermöglicht durch die Eigenfrequenz ν, mit der die Atome im Molekülverband gegeneinander schwingen, auf Grund der bekannten Beziehung:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k'}{M_s}},$$

an deren Stelle nach Einführung der „charakteristischen" Temperatur

$$\Theta = \frac{h\nu}{k}$$

($h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ = Planckscher elementares Wirkungsquantum; $k = 1{,}37 \cdot 10^{-17}$ = Boltzmannsche Konstante) man auch schreiben kann:

$$\Theta = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{k'}{M_s}}, \qquad (2)$$

wobei M_s die „schwingende Masse" bedeutet, für die bekanntlich bei einem aus nur zwei Massenpunkten M_1 und M_2 bestehenden System (*zweiatomige Molekeln*)

$$M_s = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

gilt. Unter Berücksichtigung von (1) folgt somit:

$$\Theta = A\sqrt{\frac{W_D}{M_s}}, \qquad (3)$$

wobei alle Konstanten in der Größe A zusammengefaßt sind; an Stelle der wirklichen Atommassen können hierbei in (3) unmittelbar die Atomgewichte eingesetzt werden.

ν bzw. Θ ist entweder *optisch, aus ultraroten Absorptionsbanden*, oder *thermisch, aus dem Anstieg der Molwärmen der Gase bei hohen Temperaturen*, mittels der Planck-Einsteinschen Formel zu bestimmen. Die erste Methode liefert erheblich exaktere

Digitized by Google

Werte, doch ist dieselbe bei nichtpolaren Molekeln, wie N_2 und O_2 nicht verwendbar.

Auch zur annähernden Bestimmung der *Abtrennungsarbeit einzelner Atome aus mehratomigen Molekeln* sind die bei zweiatomigen Molekeln zu den Gleichungen (2) und (3) führenden Überlegungen verwendbar, doch treten hier mehrere Eigenfrequenzen und mehrere k'-Werte auf. Am einfachsten liegen die Verhältnisse noch bei dreiatomigen Molekeln, die eine einigermaßen gestreckte Gestalt besitzen und die symmetrisch aus zwei gleichartigen Außenatomen (Masse M_1) und einem andersartigen Mittelatom (Masse M_2) aufgebaut sind. Von den hierher gehörenden Molekeln ist die Kohlensäure zweifellos völlig gestreckt[1]); bei den übrigen Molekeln (H_2O, N_2O) bilden die Verbindungslinien der Atomzentren höchstwahrscheinlich ein stumpfwinkliges Dreieck. In diesen Molekeln, bei denen somit die Außenatome nicht untereinander, sondern nur mit dem Mittelatom verkettet sind, spielt eine der drei Eigenfrequenzen (und zwar die langsamste) die Rolle einer Transversalschwingung; ihr k'-Wert hängt daher mit der Abtrennungsarbeit eines der äußeren Atome nicht unmittelbar zusammen und kann somit beiseite gelassen werden. Von den übrigen beiden (Longitudinal-) Schwingungen ist die eine symmetrisch, d. h., das mittlere Atom ruht (wenigstens bei völlig gestreckten Molekeln), während sich die äußeren Atome gleichmäßig auf dasselbe zu und von ihm fort bewegen. Diese Schwingung wird sich auch bei Molekeln, deren Außenatome gegen das mittlere Atom polare Ladungen tragen, optisch nicht oder (bei nicht völlig geradlinigen Molekeln) nur wenig bemerkbar machen. Es bleibt somit nur noch eine (unsymmetrische) Longitudinalschwingung übrig, bei der das mittlere Atom stets die entgegengesetzte Bewegungsrichtung wie die beiden Außenatome besitzt. Da sich bei dieser Schwingung das elektrische Moment der Molekel dauernd erheblich verändert, muß sich dieselbe durch eine starke optische ultrarote Absorption geltend machen. Es läßt sich nun zeigen, daß auch für die Abtrennungsarbeit eines einzelnen Atoms Gl. (2) bzw. (3) unverändert beizubehalten ist, wenn man bei

[1]) Vgl. A. Eucken, Ph. Ch. **100**, 159 (1922); ferner Z. f. Phys. **29**, 28 (1924).

Digitized by Google

dieser unsymmetrischen Longitudinalschwingung für die schwingende Masse

$$M_s = \frac{M_1 \cdot M_2}{2\,M_1 + M_2},$$

setzt, wobei sich k' ebenso wie bei zweiatomigen Molekeln nur auf *eine* Bindung bezieht. (Für die symmetrische, optisch inaktive oder nur wenig aktive Schwingung gilt $M_s = M_1$.)

Von den zur Berechnung heranzuziehenden dreiatomigen Molekeln besitzt Kohlendioxyd bei 4,3 μ, der Wasserdampf bei 2,66 μ, das Stickoxydul bei 4,5 μ eine starke ultrarote Absorptionsbande, die der voranstehend erwähnten unsymmetrischen Grundschwingung zugeschrieben werden muß.[1])

Schließlich kann zum Vergleich auch das Methan herangezogen werden, bei dem die H-Atome zweifellos nur an das C-Atom gekettet sind und bei dem die Abtrennungsarbeit der einzelnen H-Atome auf Grund thermischer Daten angebbar ist (vgl. Ziffer 7). Von den beiden optisch bestimmten Grundschwingungen bei 7,7 und 3,3 μ entspricht anscheinend die kurzwelligere der Bewegung der H-Atome in der Richtung des C-Atoms, die langwelligere einer Schwingung der H-Atome senkrecht zur Verbindungslinie H-Atom—C-Atom. Nur die erstere kommt für die Berechnung von W_D in Frage.

4. Die nachfolgende Tab. 1 enthält die *Ergebnisse* für W_D. Bei der Beurteilung der angegebenen Zahlenwerte muß, wie von vornherein betont sei, im Auge behalten werden, daß sowohl die Voraussetzungen, auf denen die ganze Berechnung beruht, sicher nicht genau erfüllt sein werden, daß aber auch die meisten empirischen Zahlenunterlagen, insbesondere die thermischen Θ-Werte recht unsicher sind. Die Zahlen für W_D tragen daher nur den Charakter von Orientierungswerten, die hinsichtlich ihres Absolutwertes eine Genauigkeit von nicht mehr als etwa 20 Proc. beanspruchen.

Faßt man sämtliche Fälle, bei denen sowohl Θ, als W_D bekannt sind, zusammen, so liegen die Extremwerte von A ins-

---

[1]) Die optisch inaktive bzw. wenig aktive Grundschwingung müßte beim CO_2 bei etwa 8,4, beim N_2O bei 7,5 μ liegen, während beim H_2O symmetrische und unsymmetrische Schwingung nahe zusammenfallen. Die gegenüber der 4,3 μ- erheblich schwächere 2,7 μ-Bande des Kohlendioxyds stellt vermutlich eine Kombinationsschwingung dar.

Digitized by Google

gesamt nur 18 Proc. auseinander. Läßt man indessen den Wasserstoff, der möglicherweise eine Sonderstellung einnimmt, beiseite und rechnet man das zweifellos recht schwach polare Methan zu den nichtpolaren Verbindungen, so erhält man für die nichtpolaren Verbindungen A-Werte von 450—470, für die polaren Werte von 410—420. Um indessen von vornherein den thermochemischen Zusammenhängen Rechnung zu tragen (vgl. Ziffer 5), wurde zur Berechnung unbekannter Dissoziationswärmen bei nichtpolaren Bindungen der A-Wert auf 480 erhöht, bei polaren Verbindungen auf 400 erniedrigt.

Tabelle 1.

Dissoziationswärmen bzw. Abtrennungsarbeiten (W_D).[1])

Substanz	Θ	M_r	A	W_D	Bemerkungen
H_2	5340	0,5	400	90	W_D bekannt
Cl_2	830	17,5	470	55	
CH_4	4350	0,94	450	87	
HCl	4150	0,97	420	95	
HBr	3700	0,985	410	80	
N_2	3800	7	[480]	440	W_D unbekannt
O_2	3500	8		425	
CO	3100	6,9		415	
NO	2720	7,5		350	
CO_2	3350	4,37	[400]	308	
N_2O	3200	5,1		325	
H_2O	5400	0,89		163	

5. Eine gewisse Prüfung der in Tab. 1 angegebenen W_D-Werte wird ermöglicht durch eine *Berechnung der atomaren Bildungsenergien* des CO, NO, CO_2, N_2O, H_2O aus den thermochemischen Bildungswärmen und den Dissoziationswärmen der zweiatomigen Elemente N_2, O_2 und H_2, sowie der Verdampfungswärme des C.

[1]) Die hier verwendeten Werte für Θ sind mit Ausnahme des beim O_2 von 3600 auf 3500 erniedrigten Wertes einer in der Z. f. Phys. **29**, 44 (1924) veröffentlichten Untersuchung entnommen. Einige der dort für A und W_D angegebenen Zahlen sind auf eine etwas andere Art als hier berechnet worden, einige weitere sind leider durch Druck- bzw. Rechenfehler entstellt. Ferner ist für Wasserstoff anstelle eines älteren Wertes der von Wohl (Z. El. Ch. **30**, 53 (1924)) kürzlich angegebene Wert benutzt.

Digitized by Google

Tabelle 2.
Atomare Bildungsenergie (Cal.).

Substanz	thermochemisch	nach Tabelle 1
CO	176 + 212 = 388	415
NO	− 22 + 220 + 212 = 410	350
CO_2	68 + 425 + 150 = 643	2 × 308 = 616
N_2O	− 20 + 440 + 212 = 632	2 × 325 = 650
H_2O	58 + 90 + 212 = 360	2 × 163 = 326

Die gegenseitigen Abweichungen der Angaben der Spalte 2 und 3 liegen durchweg im Bereich der individuellen Schwankungen der Konstanten A, so daß man die gefundenen W_D-Werte als befriedigend miteinander und mit den sonstigen thermischen Daten im Einklang befindlich bezeichnen kann.

Wie es scheint, bewährt sich der aus Tab. 2 hervorgehende Mittelwert ($W_D = 315$) für die Abtrennungsarbeit eines einzelnen Sauerstoffatoms von einem C-Atom, bei dem 2 Valenzen anderweitig abgesättigt sind, auch bei der *Berechnung der atomaren Bildungsenergie von organischen Verbindungen* z. B. erhält man für Aceton thermochemisch:

51,4 (Bildungswärme) + 270 (H_2) + 212 (O_2) + 450 (C) = 983 Cal.,

während aus den Trennungsarbeiten der einzelnen Bindungen[1])

2 × 70 (C—C) + 6 × 87 (C—H) + 315 (C=O) = 978 Cal.

folgt.

6. Aus der theoretisch zu berechnenden *Gitterenergie des MgO und CaO* kann man nach Born und Gerlach[2]) unter Hinzunahme einer Reihe empirisch zugänglicher (größtenteils thermochemischer) Daten, *die Differenz Z der halben Dissoziationswärme der Sauerstoffmolekel und der Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms berechnen.* Born und Gerlach fanden für Z Werte zwischen 118 (MgO) und 200 (CaO) Cal., von denen der erstere als der wahrscheinlichere angesehen wird. Für die Elektronenaffinität ist unbedingt ein positiver Wert zu erwarten. Setzt man nun $Z = 150$ und $\frac{W_D}{2} = 212$ Cal., so erhält man in der Tat für die

[1]) Die hier benutzten Zahlen sind dem Buche A. Eucken, Grundriß d. phys. Chem. S. 469 entnommen.

[2]) Z. f. Phys. 5, 433 (1921).

Digitized by Google

Elektronenaffinität des O-Atoms einen Wert von etwa 60 Cal., der einigermaßen plausibel erscheint, während sich bei Born und Gerlach, die sich auf den zu niedrigen photochemischen W_D-Wert stützen, eine negative Elektronenaffinität ergab. *Der oben angegebene Wert für die Dissoziationswärme des O_2 erhält hierdurch hinsichtlich seiner ungefähren Größe eine weitere Stütze.*

7. Nach einem zuerst von A. v. Weinberg[1]) ausgesprochenen, später durch exaktere Berechnungen von Fajans[2]) gefestigten Satze liegt die Trennungsarbeit der drei einfachen Bindungen H—H: C—C; C—H innerhalb relativ enger Grenzen, nämlich zwischen 70 und 90 Cal.[3]) Bei der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung ist die Trennungsarbeit etwas, aber nicht allzuviel geringer als das Doppelte bzw. Dreifache der Trennungsarbeit der einfachen Bindung. *Die in Tab. 1 enthaltenen Zahlen für die Dissoziationsarbeit lassen sich* in diesem Zusammenhang (unter Beschränkung auf die Atome H, C, N, O) *in der Weise deuten, daß die Trennungsarbeit jeder Bindung zwischen diesen Atomen einfach der Zahl der bei ihr beteiligten Elektronenpaare annähernd proportional ist*, wobei jedem einzelnen Elektronenpaar eine Trennungsarbeit von etwa 80 Cal. zuzuschreiben ist. Für O_2 hätte man hiernach eine Dissoziationswärme von $6 \times 80 = 480$, für N_2 und CO: $5 \times 80 = 400$, für die Bindung C=O: $4 \times 80 = 320$ Cal. usw. zu erwarten, d. h. man gelangt in der Tat zu Größen für die Dissoziations- bzw. Trennungsarbeit, die in einzelnen Fällen sogar recht genau mit den Angaben der Tab. 1 übereinstimmen. Allerdings wäre auf die Weise entgegen der Tab. 1 beim O_2 eine merklich größere Dissoziationswärme als beim N_2 zu erwarten, was zwar in Anbetracht der Ungenauigkeit der thermischen Θ-Werte und der sonstigen Unsicherheiten nicht ausgeschlossen, immerhin wenig wahrscheinlich ist. Die Unstimmigkeit ist übrigens leicht zum Verschwinden zu bringen, wenn man der Trennungsarbeit eines Elektronenpaares nicht den starren Wert 80 Cal., sondern das eine Mal 70 Cal., wie bei der C—C-Bindung, das andere Mal 90 Cal., wie bei der H_2-Bindung zuschreibt. Selbst wenn somit die Trennungsarbeit, die einem einzelnen Elektronenpaar zukommt, von Fall

[1]) B. **52**, 1501 (1919); **53**, 1347 (1920). [2]) B. **53**, 643 (1920).

[3]) Die hier benutzten Zahlen sind dem Buche A. Eucken, Grundriß d. phys. Chem. S. 469 entnommen.

Digitized by Google

zu Fall etwas verschieden sein wird, so liefert auch schon der Befund, daß die gesamte Energie einer Bindung zwischen C, H, O, N, sich wenigstens annähernd additiv aus der Zahl der vorhandenen Elektronenpaare berechnen läßt, einen Beitrag für die Beurteilung der Natur nichtpolarer Bindungen, der vielleicht im Auge behalten zu werden verdient.[1])

Zusammenfassung.

Verschiedene Anzeichen, insbesondere die Größe der aus dem Anstieg der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen zu entnehmenden Eigenschwingung der Atome in der Molekel, sprechen dafür, daß die Dissoziationswärme des zweiatomigen Sauerstoffs und Stickstoffs erheblich größer ist, als man bisher anzunehmen pflegte. Dieselbe besitzt vermutlich einen Betrag von etwas mehr als 400 Cal.

Das Emanierungsvermögen feinverteilter Niederschläge als Mittel zur Prüfung von Oberflächenänderungen.

von *Otto Hahn.*

Mit 8 Figuren im Text.

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 14. Oktober 1924.)

Vor einigen Jahren haben O. Hahn und O. Müller über „eine neue Methode zum Studium der Oberfläche und Oberflächenänderung feinverteilter Niederschläge“ berichtet.[2]) Den Ausgang der Untersuchung bildete die in der Radioaktivität seit langem bekannte Tatsache, daß feste radioaktive Stoffe, bei deren Zerfall eine Emanation entsteht, dieses Gas je nach

[1]) Aus der Tatsache, daß die Abtrennungsarbeit eines H-Atoms aus dem H_2O-Molekül eine Arbeit von etwa 170 Cal. erfordert, hätte man den bemerkenswerten Schluß zu ziehen, daß hier das einzelne H-Atom offenbar durch eine Doppelbindung an das O-Atom gekettet ist.

[2]) Vortrag Bunsengesellschaft Leipzig 1922; Z. El. Ch. 27, 189 (1923).

Digitized by Google

der Art der Verbindung, in der die aktive Substanz vorliegt, zu außerordentlich schwankendem Betrage nach außen entweichen lassen. Der Betrag dieser Emanationsabgabe nach außen wurde als „Emanierungsvermögen" bezeichnet; dieses ist also definiert durch das Verhältnis der bei gewöhnlicher Temperatur aus der Substanz herausdiffundierenden Emanationsmenge zu der Gesamtmenge der von dem Radioelement gebildeten.

Für die üblichen Radiumsalze ist das Emanierungsvermögen im allgemeinen sehr gering, denn diese liegen meist in Form grobkrystallisierter Pulver vor. Aus dem Krystallinnern kann die Emanation praktisch nicht entweichen, und die Oberfläche derartiger Krystallpulver ist natürlich im Verhältnis zu ihrer Masse nur sehr klein. Anders liegen die Verhältnisse bei den Radiothor- und Aktiniumpräparaten des Handels, die — selbst nicht wägbar — meist mit den Hydroxyden des Thors, der Erden oder auch des Eisens in feinverteilter Form ausgefällt werden. Ihr Emanierungsvermögen beträgt oft 50 Proc. und mehr. Dies beweist, daß diese Hydroxyde sehr oberflächenreiche Gebilde sein müssen, weil sonst die kurzlebigen Emanationen des Thors oder Aktiniums nicht zu so hohem Procentsatz herausdiffundieren könnten. In dem Betrage, zu dem derartige Niederschläge emanieren, hat man ein Maß für ihre größere oder kleinere Oberflächenentwicklung. Das Prinzip der Methode, über die hier berichtet werden soll, beruht nun darauf, daß man die auf ihre Oberflächenentwicklung zu prüfenden Substanzen nach Zugabe geeigneter emanierender Stoffe in der gewünschten Weise hergestellt und dann ihr Emanierungsvermögen bestimmt.

Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Methode, aus dem Emanierungsvermögen einen Rückschluß auf die Oberflächenausbildung zu ziehen, ist die Annahme, daß das Edelgas Emanation überall da aus den submikroskopisch kleinen Poren, Kanälen usw. entweicht, wo es entweichen kann; mit anderen Worten, daß es nicht adsorbiert wird. Daß diese Voraussetzung für die untersuchten Niederschläge (im Gegensatz zur Kohle) erfüllt ist, wurde im Laufe der letzten Jahre in einer eingehenden Untersuchung von Herrn B. Kerschke im hiesigen Institut bewiesen.

Digitized by Google

Bleibt im Verlaufe längerer Zeit das Emanierungsvermögen das gleiche, so kann man den Schluß ziehen, daß sich an der Oberfläche nichts geändert hat. Sinkt das Emanierungsvermögen, so erkennt man daran eine Änderung der Oberfläche. Diese Änderung kann natürlich die verschiedensten Ursachen haben, wie Krystallvergrößerung, Schrumpfung, Austrocknung der capillaren Hohlräume u. a. m. Man hat somit in der Bestimmung des Emanierungsvermögens ein recht bequemes Mittel zum Studium derartiger Oberflächenveränderungen an der Hand. Denn für die radioaktiven Messungen braucht an dem Präparate selbst keinerlei Veränderung vorgenommen zu werden. Gleichzeitig kann man in vielen Fällen aus dem Verlauf der Änderung des Emanierungsvermögens einen Schluß darauf ziehen, um welche Art von Oberflächenänderungen es sich handelt. Es lassen sich nach dieser Methode alle Hydroxyde untersuchen, die mit Ammoniak oder Alkalilauge darstellbar sind; ihnen wird das mit Ammoniak oder Alkalilauge fällbare Radiothor als emanationsgebende Substanz beigemischt. Außerdem lassen sich durch Verwendung der Erdalkalimetalle Radium oder Thor X solche Substanzen prüfen, die mit Ammoncarbonat und Ammonphosphat schwer lösliche Niederschläge geben. Das Anwendungsgebiet ist also recht groß.

In der oben erwähnten Mitteilung wurden für eine ganze Reihe von Hydroxyden gewisse Gesetzmäßigkeiten im Emanierungsvermögen festgestellt. So emanierten kaltgefällte Hydroxyde im allgemeinen etwas besser als heißgefällte, feucht aufbewahrte besser als getrocknete. Mit der Zeit nahm die Emanierfähigkeit bei den meisten allmählich ab, die Präparate alterten, und zwar je nach Art der untersuchten Substanz und Art der Aufbewahrung verschieden stark. Höhere Temperatur beschleunigt die Alterung wesentlich, beim Glühen sinkt das Emanierungsvermögen praktisch auf Null, die Substanz erleidet „Feuerschwund", ihre gute Oberflächenausbildung wird zerstört.

Die Methode wurde im Laufe der letzten Jahre nach verschiedenen Seiten hin weiter verfolgt. Sie wurde kombiniert mit der Panethschen[1]) Indicatormethode für absolute Ober-

[1]) F. Paneth, Z. El. Ch. 28, 113 (1922); F. Paneth u. W. Vorwerk, Phys. Ch. 101, 445 (1922).

Digitized by Google

flächenbestimmungen krystallisierter Pulver und damit ein Weg gegeben, mittels der sehr bequemen Emanierungsmethode Aussagen über *absolute* Oberflächengrößen zu machen; sie wurde weiter dazu benutzt, hochemanierende Radiumpräparate zu gewinnen, die es bisher nicht gegeben hat.

Im folgenden soll die Arbeitsweise und die Brauchbarkeit der Methode durch einige typische Beispiele dargelegt werden.

A. Meßmethode.

1. Prinzip der Methode.

Bei allen Messungen handelt es sich darum, den Betrag der Emanation festzustellen, der nach außen hin freiwillig entweicht. In den in dieser Mitteilung besprochenen Fällen war die radioaktive Substanz Radiothor, die in Frage kommende Emanation also die mit einer Halbwertszeit von 54 Sekunden zerfallende Thoremanation. Es wäre nun nicht bequem, dieses kurzlebige Gas zur Messung direkt heranzuziehen. Aus diesen und aus weiter unten anzuführenden Gründen wurde deshalb der aus der Emanation entstehende aktive Niederschlag zur Messung gewählt, dessen langlebigster Vertreter, das ThB, die bequeme Halbwertszeit von 10,6 Stunden hat. Läßt man radioaktives Gleichgewicht zwischen Emanation und aktivem Niederschlag eintreten, dann ist die Menge des aktiven Niederschlags genau proportional der Menge der Emanation. Dies ist in 2 bis 3 Tagen der Fall (in 2 Tagen sind 96 Proc., in 3 Tagen 99 Proc. der Gleichgewichtsmenge vorhanden). Der aktive Niederschlag hat aber noch einen anderen sehr großen Vorteil gegenüber der Emanation. Von den durchdringenden β- und γ-Strahlen des Radiothors (und auch Radiums) rühren über 99 Proc. lediglich von dem aktiven Niederschlag her, und auch die α-Strahlen sind viel durchdringender als die des Radiothors (oder Radium); man kann also die Messungen so einrichten, daß nur die durchdringenden Strahlen zur Wirksamkeit kommen und ist dadurch von jeder Korrektur auf die nicht vom aktiven Niederschlag herrührenden Strahlen befreit.

Eine Fehlermöglichkeit ergibt sich noch aus der Absorption der Strahlen in dem zu untersuchenden Präparat. Hier hängt es von der Art der zur Messung herangezogenen Strahlen ab,

Digitized by Google

ob diese Absorption unmeßbar klein ist oder recht beträchtliche Werte annehmen kann. Hat man genügend starke Präparate zur Verfügung, etwa $^1/_{10}$ mg Radium entsprechend, so kann man die sehr durchdringenden γ-Strahlen verwenden, eine merkliche Absorption der Strahlen im Präparate findet nicht statt, und man erhält Absolutwerte für das Emanierungsvermögen. Stehen derartig starke Präparate nicht zur Verfügung, dann muß man die β-Strahlen zur Messung verwenden und bekommt keine absolut richtigen Werte. Ein gewisser Teil der β-Strahlen wird nämlich in dem Präparat selbst absorbiert, der aktive Niederschlag außerhalb der emanierenden Substanz wird also etwas günstiger gemessen als im Innern. Der Fehler ist aber klein, und *Änderungen* des Emanierungsvermögens an ein und demselben Präparat lassen sich so ohne weiteres bestimmen.

Hat man schließlich nur ganz schwach aktive Präparate zur Verfügung, dann können nur die durchdringenden α-Strahlen zur Untersuchung verwendet werden. Man kommt mit $^1/_{1000}$ mg aktiver Substanz oder noch weniger aus, erhält aber nur relative Zahlen, bei denen das Emanierungsvermögen im allgemeinen zu hoch befunden wird, und zwar wird der Fehler um so größer, je weniger das Präparat emaniert.

2. *Anordnung für schwache Präparate: β- und α-Strahlen gelangen zur Messung.*

Vorausgesetzt wird bei allen Versuchen, daß die Menge des zur Prüfung verwendeten Präparates groß ist gegenüber der Menge der diesem vor seiner Ausfällung zugesetzten radioaktiven Substanz. Dies ist aber immer leicht zu erreichen. Das Radioelement, etwa Radiothor, liege z. B. in Stärke von $^1/_{10}$ mg, gebunden an einige Milligramm Thorium oder Eisen vor. Durch Auflösen und Auffüllen der Lösung auf ein größeres Volumen wird eine Standardlösung bereitet, von der eine Menge von etwa $^1/_{1000}$—$^1/_{100}$ mg Strahlungsstärke der Lösung von etwa 50 mg der zu untersuchenden Substanz vor ihrer Fällung zugesetzt wird. Die Fällung und Weiterverarbeitung geschieht dann in der beabsichtigten Weise; das Radioelement ist in dem Niederschlag gleichmäßig verteilt und fest eingebaut.

10—15 mg des Niederschlages werden dann auf einem

Digitized by Google

kleinen Uhrgläschen oder Tellerchen möglichst gleichmäßig ausgebreitet. Das Präparat kommt in eine flache Messingkapsel von 80 mm Durchmesser, deren abschraubbarer Deckel einen kreisrunden Ausschnitt von 66 mm Durchmesser enthält. Dieser Ausschnitt ist mit lochfreier Aluminiumfolie von 0,02 mm Dicke luftdicht verschlossen. Das verwendete Elektroskop ist ein allseitig geschlossenes, sog. β-Strahlenelektroskop, dessen unterer Boden mit einem Aluminiumfenster von 0,02 mm abgeschlossen ist. Das Elektroskop ist auf einen vorn offenen Holzkasten aufgeschraubt, dessen Seitenwände in je 2 cm Abstand Einschnitte besitzen, so daß eine als Unterlage für die Messingkapsel dienende Metallplatte in den verschiedensten Abständen vom Elektroskopboden eingeschoben werden kann (Fig. 1). Die kleinste Entfernung der Platte vom Elektroskopboden ist so bemessen, daß aus der Messingkapsel noch gerade die durchdringenden α-Strahlen des aktiven Niederschlages in das Elektroskop eintreten können. Diese nahe Stellung wird nur benutzt, wenn α-Strahlen gemessen werden müssen, weil die zur Verfügung stehende radioaktive Substanz sehr gering ist. Aus den schon oben erwähnten Gründen und auch aus der geometrischen Anordnung geben die auf diese Weise erhaltenen Messungen für das Emanierungsvermögen zu hohe Werte.

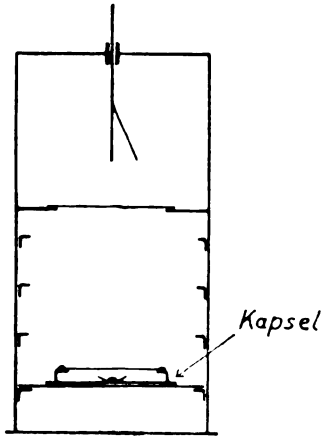


Fig. 1.

Sind die Präparate stärker, dann werden die β-Strahlen zur Untersuchung benutzt. Die Meßkapsel kann weiter von dem Elektroskop entfernt werden und die Werte nähern sich immer mehr Absolutmessungen, je weiter entfernt sich die Kapsel vom Elektroskopboden befindet.

3. Anordnung für starke Präparate: γ-Strahlen gelangen zur Messung.

Hier liegen die Verhältnisse besonders einfach. Das Präparat befindet sich auf einem sehr kleinen tiefgewölbten Uhrgläschen (aus den Böden dünner Reagenzgläschen hergestellt),

Digitized by Google

das zur Messung in der Mitte eines weiten Wägegläschens auf einem Korkstopfen befestigt wird. Die Messungen geschehen in einem allseitig mit Blei umschlossenen γ-Strahlenelektroskop, in dessen Nähe das Wägegläschen in reproduzierbarer Stellung aufgestellt wird (Fig. 2). Fehler durch Strahlenabsorption

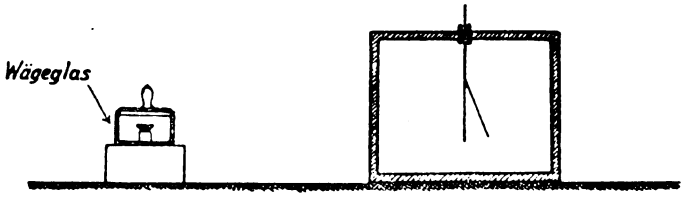


Fig. 2.

in der Substanz, sowie Fehler durch nicht genügend symmetrische Anordnung von Präparat und Wägeglas gegenüber dem Elektroskop treten nicht ein, die erhaltenen Zahlen sind Absolutwerte für das Emanierungsvermögen des betr. Radioelements in der untersuchten Substanz.

4. Ausführung der Messungen.

Das emanierende Präparat, das vor der Messung in einem Exsiccator mit bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt (Hygrostaten) aufbewahrt wurde, und daher die seinem Emanierungsvermögen entsprechende Emanationsmenge in den Exsiccator hat entweichen lassen, wird in die Messingkapsel oder das Wägeglas gebracht und luftdicht abgeschlossen. Die Emanation, die aus dem Präparat herauskommt, setzt nun ihren aktiven Niederschlag gleichmäßig an den Gefäßwandungen ab. In einigen Tagen ist das radioaktive Gleichgewicht erreicht, und das Verhältnis der Aktivität, die sich außerhalb des Präparats angesammelt hat zu der Gesamtaktivität ergibt direkt das Emanierungsvermögen. Die Messungen können einmal so geschehen, daß unmittelbar nach dem Einbringen die erste Aktivitätsbestimmung gemacht wird und, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, die zweite. Ist a_o die Aktivität unmittelbar nach dem Einschließen, a_t die im Gleichgewicht, dann ist $100 \cdot \left(1 - \frac{a_o}{a_t}\right)$ das Emanierungsvermögen in Procenten. Ein anderer Weg der Messung ist der, daß man die erste Bestimmung erst macht,

Digitized by Google

wenn Gleichgewicht eingetreten ist, also nach etwa 3 Tagen; man erhält die Aktivität a_t. Dann wird die Kapsel oder das Wägeglas geöffnet, das Uhrglas mit dem Präparat herausgenommen und der leere Behälter sofort wieder verschlossen. An dessen Wandungen befindet sich nun der aktive Niederschlag n_t, der sich außerhalb des Präparats abgesetzt hat. Das Emanierungsvermögen in Procenten ist dann $100 \cdot \frac{n_t}{a_t}$. Beide Wege sind gleich bequem und führen zu dem gleichen Resultat, wenn die Oberfläche des Uhrglases vernachlässigbar klein ist zur Oberfläche des Gefäßes. Ist die Größe des Uhrglases nicht zu vernachlässigen, dann ergibt der zweite Weg etwas zu kleine Werte, weil man mit dem Uhrglas den Teil des aktiven Niederschlags mit entfernt, der sich auf ihm selbst abgesetzt hat. Die Tabelle 1 gibt als Beispiel das Resultat einer Emanierungsbestimmung wieder, die nach den beiden Methoden vorgenommen worden ist.

Tabelle 1.

$Fe(OH)_3$RdTh	Aktivität	Emanierungsvermögen
Sofort gemessen a_0 . . .	17,2	$100.\left(1 - \frac{17,2}{74,7}\right) = 77,0$ Proc.
Nach 3 Tagen a_t	74,7	
Kapsel ohne Präparat n_t .	57,2	$100.\frac{57,2}{74,7} = 76,6$ Proc.

Die Methode der Bestimmung des Emanierungsvermögens ist also äußerst bequem und erfordert im ganzen nur 2 Messungen, die in kürzester Zeit ausführbar sind. Die obigen Beispiele beziehen sich auf Radiothor als emanierende Substanz. Bei Verwendung von Radium oder auch Thor X ist das Prinzip der Bestimmungen genau dasselbe, im einzelnen ist wegen der anderen radioaktiven Konstanten etwas anders zu verfahren.

B. Untersuchung von Eisengelen verschiedener Herstellung und Aufbewahrung.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zerfallen in zwei Gruppen. Bei der ersten Gruppe wurden nur sehr schwach aktive Eisenhydrogele verwendet; es gelangten neben β-Strahlen noch die durchdringenden α-Strahlen zur Messung,

Digitized by Google

und aus den oben dargelegten Gründen ergeben sich noch keine Absolutwerte für das Emanierungsvermögen; ihnen ist nur qualitativer Wert beizumessen. Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit Hrn. O. Müller durchgeführt.

Alle anderen hier mitgeteilten Versuche wurden mit viel stärkeren Präparaten nach der γ-Strahlenmethode vorgenommen. Die erhaltenen Werte sind als Absolutwerte für das Emanierungsvermögen anzusehen.

1. Qualitative Untersuchungen an schwachen Präparaten.

Die mit der Lösung von einigen Tausendsteln Milligramm Radiothor (bezogen auf die Aktivität des Radiums) versetzte Eisenchloridlösung wurde mit Ammoniak bei schwach erhöhter Temperatur gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, dann in vier Teile geteilt und der Einfluß der Temperatur geprüft.[1])

	Das Emanierungsvermögen betrug nach 1 Monat:
Teil 1 wurde bei gewöhnl. Temp. trocknen gelassen . . .	81,9 Proc.
„ 2 bei 105—110° getrocknet	77,5 „
„ 3 schwach geglüht (etwa 500°)	29 „
„ 4 stark geglüht	3 „

Die Resultate sind die erwarteten; erhöhte Temperatur zerstört die Oberflächenausbildung, beim Glühen erleidet die Substanz „Feuerschwund" sie emaniert praktisch überhaupt nicht mehr.

Es wurde nun weiter der Einfluß der Zeit auf die Oberflächenausbildung hochemanierender Eisengele geprüft, und zwar einerseits an Präparaten, die dauernd bei 90 Proc. Luftfeuchtigkeit aufbewahrt werden, andererseits an trocken aufbewahrten (über konz. H_2SO_4).

Die Resultate zeigen die Kurven *a* und *b* der Figur 3.

Als Abszissen ist die Zeit in Monaten, als Ordinaten das Emanierungsvermögen dargestellt. Das feucht aufbewahrte Eisenhydroxydgel zeigt über einen Verlauf von fast 2 Jahren nach einer anfänglichen geringen Abnahme kein nennenswertes Sinken seines Emanierungsvermögens.

Anders verhält sich dagegen das trocken aufbewahrte Gel. Innerhalb 16 Monaten sinkt das Emanierungsvermögen von 74 Proc. auf 62 Proc.

[1]) Diese Angaben finden sich schon in der ersten Mitteilung (a. a. O.); sie werden der Übersicht halber nochmals hier angeführt.

Digitized by Google

Man kann aus diesen Kurven den sicheren Schluß ziehen, daß an der Oberfläche des feucht aufbewahrten Geles sicher

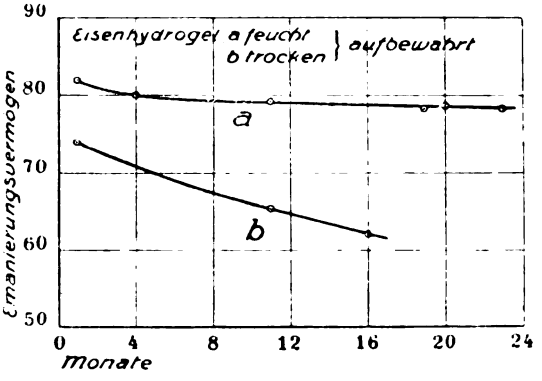


Fig. 3.

keine irgendwie ins Gewicht fallende Veränderung vor sich gegangen ist. Wie dagegen das deutliche Nachlassen des Emanierungsvermögens, das „Altern", das sich in dem Verlauf der Kurve *b* ausdrückt, zu erklären ist, läßt sich zunächst nicht sagen. Das Nachlassen könnte hervorgegangen sein durch eine Krystallvergrößerung der Eisenhydroxydteilchen oder durch eine gewisse Schrumpfung, die einen Teil der nach außen gehenden Capillaren verschließt und der Emanation das Entweichen nach außen erschwert.

In beiden Fällen würde es sich um eine typische Oberflächenverkleinerung handeln. Falls ein wirklicher Auskrystallisationsprozeß statthat, dann darf dieser Prozeß nicht reversibel sein, die größeren Krystalle zerfallen nicht von selbst wieder in kleinere, das Emanierungsvermögen darf nicht wieder ansteigen. Um dies zu prüfen wurde folgender einfacher Versuch gemacht. Zwei Eisenhydroxydgele werden innerhalb gewisser Zeitintervalle abwechselnd in feuchter und in trockener Atmosphäre aufbewahrt und das Emanierungsvermögen von Zeit zu Zeit bestimmt. Das eine Präparat wurde anfangs feucht, nach 4 Monaten trocken, nach 11 Monaten wieder feucht aufbewahrt. Das andere Präparat zuerst trocken, nach 4 Monaten feucht, nach 11 Monaten wieder trocken. Die Resultate sind in der Figur 4 dargestellt. Sie ergeben eine weitgehende Reversibilität der Gele. Die im trockenen Zustande gealterten

Digitized by Google

Präparate regenerieren sich im feuchten, so daß z. B. das ursprünglich zu 80 Proc. emanierende Gel trotz monatelanger

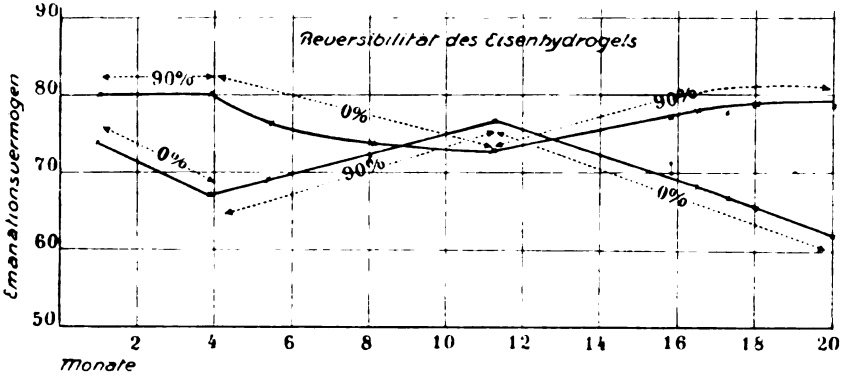


Fig. 4.

Aufbewahrung im trockenen Zustande nach 20 Monaten wieder zu über 78 Proc. emaniert.

Dieses Resultat gibt den sicheren Beweis, daß während der untersuchten Zeit eine wesentliche Krystallvergrößerung der Gelteilchen auch im trockenen Zustande nicht eingetreten ist. Ob die an den trockenen Präparaten beobachtete Emanierungsverringerung nun auf einer mit einer wirklichen Oberflächenverringerung einhergehenden Schrumpfung beruht, oder ob ihr andere Ursachen zugrunde liegen, soll hier nicht erörtert werden. Nach Zsigmondy[1]) tritt z. B. beim Gel der Kieselsäure auch beim Aufbewahren im Trockenen von einem gewissen Punkt an eine eigentliche Oberflächenverkleinerung nicht mehr ein. Die Entscheidung über diese Fragen muß weiteren Versuchen überlassen bleiben, die in Angriff genommen sind.

Ganz kurz sei hier noch eingegangen auf das Verhalten von Eisengelen aus kolloiden Solen. Die oben beschriebenen Versuche über die fast vollkommene Reversibilität des Eisenhydroxydgels stehen in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Eisensolen, die sich durch eine außerordentliche Beständigkeit auszeichnen. Zwar konnte Freundlich in alten Solen ultramikroskopisch eine Vergrößerung der Kryställchen gegenüber jüngeren Solen nachweisen — frisch bereitete Eisenhydroxydsole

[1]) Zsigmondy, Kolloidchemie 4. Aufl. 225—226.

Digitized by Google

waren ultramikroskopisch überhaupt nicht erkennbar —, aber diese Alterung ist doch so gering, daß sich derartige Sole über 20 Jahre halten ohne auszuflocken.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden folgende Versuche gemacht. Käufliches Eisenhydroxydsol Kahlbaum wurde mit einer sehr verdünnten Radiothorlösung versetzt. Eine Ausflockung trat durch das Radiothor noch nicht ein. Dann wurde mit Ammoniak ausgeflockt und der Niederschlag genau wie die früheren Niederschläge behandelt. Es zeigte sich, daß auch auf diese Weise hergestellte Gele durch ein recht hohes Emanierungsvermögen ausgezeichnet sind, das aber doch nicht die oben für feucht aufbewahrtes Hydroxyd angegebenen Werte erreicht. Der weitere Verlauf war aber qualitativ genau der gleiche wie oben. Die feucht aufbewahrten Gele behielten ihr hohes Emanierungsvermögen bei, trockene Gele alterten.

Schließlich wurden noch 3 sehr verschieden alte Hydroxydsole in genau derselben Weise mit radioaktiver Substanz versetzt, ausgeflockt und geprüft. Von Hrn. Prof. Freundlich waren uns hierzu außer einem frischen Sol ein 10 und ein 20 Jahre altes Sol zur Verfügung gestellt worden. Die Tabelle 2 zeigt die Resultate.

Tabelle 2.

Alter des Sols vor der Ausflockung	Emanierungsvermögen		
0 Jahre	68 Proc.	67 Proc.	70 Proc.
10	50	51	47
20	35	35	35

Ein 18 Tage lang im geschlossenen Röhrchen auf 80° erhitztes frisches Sol, das also künstlich gealtert worden war, ergab nach der Ausflockung ein Emanierungsvermögen von 58 Proc.

Diese Resultate sind nun etwas anders zu interpretieren als die weiter oben beschriebenen. Im Falle der Ausflockung der Gele aus kolloider Lösung wird das Radiothor nicht in die Masse der Hydroxydteilchen eingebaut, sondern es kann nur an deren Oberfläche adsorbiert werden. Daß die verschieden alten Präparate dennoch die beobachteten großen Unterschiede in ihrem Emanierungsvermögen zeigen, wird wohl so zu erklären

Digitized by Google

sein, daß die alten größeren Kryställchen sich bei der Ausfällung regelmäßiger zusammen lagern als die frischen, sehr kleinen, regellos gelagerten. Aus einer Anhäufung der letzteren führen mehr Wege nach außen als im ersteren Falle, die Emanation hat mehr Möglichkeiten zu entweichen, das Emanierungsvermögen ist höher als im ersteren Falle.

2. *Quantitative Untersuchungen an starken Präparaten.*

Die bisher besprochenen Versuche wurden alle mit sehr schwachen Präparaten durchgeführt, und die dabei erhaltenen Resultate tragen noch qualitativen und mehr orientierenden Charakter. Es folgen hier einige, bei denen stärkere Radiothormengen zur Verwendung kommen, bei denen also die γ-Strahlen gemessen werden konnten. Die erhaltenen Daten geben sicher innerhalb enger Grenzen die wahren Emanierungsprocente an.

Eisenalkogele.

Die im ersten Teile beschriebenen Hydroxyde zeichneten sich durch eine kaum merkliche Alterung aus, wenn sie feucht aufbewahrt werden. Auch durch Austrocknen wurde keine irreversible Oberflächenänderung hervorgerufen. Dieselben Versuche wurden nun mit Eisenalkogelen vorgenommen. Es sollte hier ebenfalls der Einfluß der Zeit und der Trocknung messend verfolgt werden. Die mit Radiothor versetzte alkoholische Lösung von etwa 75 mg Eisenchlorid (Kahlbaum) wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischem Ammoniak ausgefällt und mit Alkohol gut ausgewaschen. Auch die Trocknung geschah bei gewöhnlicher Temperatur. Das Präparat wurde dann in 2 Teile geteilt. Das eine kam in einen Exsiccator mit 5 mm, das andere in einen mit 28,5 mm Alkoholdampfdruck. Diese Dampfdrucke wurden nach Anderson[1]) aus Alkoholglyceringemischen eingestellt. Die erste Mischung war eine 2-proc., die zweite eine 53-proc. Alkoholglycerinmischung. Der erste Fall entspricht also einer Aufbewahrung in trockener Atmosphäre, der zweite einer in feuchter. Zur Messung des Emanierungsvermögens kamen die Präparate in Wägegläschen, während der übrigen Zeit blieben sie in ihrem

[1]) Anderson, Ph. Ch. 88, 191 (1914).

Digitized by Google

Exsiccator. Die Messungen wurden etwa $^3/_4$ Jahre fortgesetzt. Die erhaltenen Resultate zeigen die Kurven *a* und *b* der Fig. 5. Die Abszissen geben die Zeit in Monaten, die Ordinaten das Emanierungsvermögen. Wie im Falle der Hydrogele, sogar

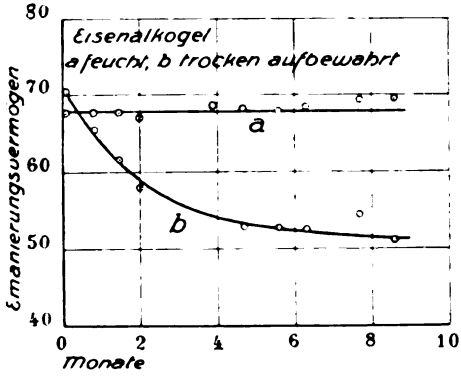


Fig. 5.

noch stärker ausgesprochen, bleibt das feucht aufbewahrte Alkogel völlig konstant, das trockene zeigt eine deutliche Alterung, die aber nach einigen Monaten kaum mehr weiter zu gehen scheint. Die anfängliche Emanationsabgabe ist bei dem Präparat *b* sogar etwas höher als bei *a*; letzteres ist augenscheinlich nicht ganz so rein wie *b*.

Um zu prüfen, ob auch in diesem Fall die Alterung wieder rückgängig gemacht werden kann, wurden ähnlich wie bei den Hydrogelen, nach einiger Zeit die Präparate in ihren Exsiccatoren vertauscht. Das gealterte trockene kam in den feuchten, das konstant gebliebene feuchte in den trockenen Exsiccator. Die Fig. 6 gibt die Befunde wieder. Kurve *a* zeigt das Verhalten des Präparats *a*, Kurve *b* das von *b*. In diesem Falle wurden die Messungen häufiger wiederholt, um einen genaueren Einblick in den anfänglichen Verlauf der Kurven zu erhalten. Man sieht deutlich, daß die Alterung und die Alkoholaufnahme durchaus nicht symmetrisch verlaufen. Die Alterung erfolgt langsam und ziemlich gleichmäßig über mehrere Monate hindurch. Die Alkoholaufnahme erreicht nach einem Monat ihr Maximum; das ursprüngliche Emanierungsvermögen wird erreicht, und dann bleibt die Oberfläche konstant. Vergleicht man die

Digitized by Google

Kurve *b* der Fig. 5 mit der Kurve *a* der Fig. 6, die also beide die Alterung eines Alkogels in trockener Luft darstellen, so

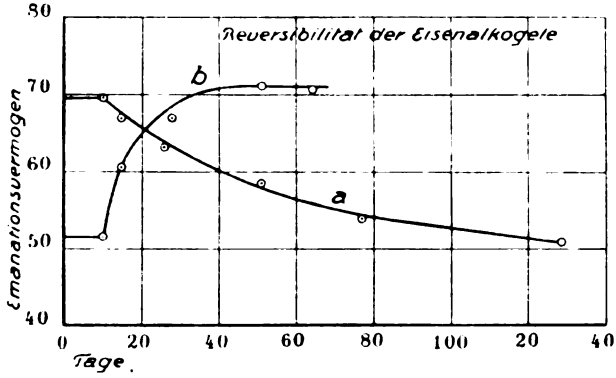


Fig. 6.

sieht man, daß die Alterung von *a* (Fig. 6) entschieden schneller verläuft als die des Präparats *b* (Fig. 5). Dies ist in Übereinstimmung mit der von Anfang an geringeren Emanationsabgabe des Präparats *a* gegenüber dem Präparat *b*. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß dies vermutlich von Spuren von Verunreinigungen herrührt, die nicht nur die anfängliche Oberflächenausbildung, sondern auch ihr Verhalten beim Austrocknen beeinflussen.

Einfluß erhöhter Temperatur auf Alkogel und Hydrogel.

Weiter oben ist schon auf den außerordentlichen Einfluß hoher Temperaturen auf die Oberflächenentwicklung der Hydroxyde bzw. Oxyde hingewiesen und für das Eisenhydroxyd wurden einige Zahlenangaben gemacht.

Im folgenden wurde an zwei Proben, einem Alkogel und einem Hydrogel der Einfluß mäßig hoher Temperatur quantitativ verfolgt, besonders mit Hinblick darauf, ob durch erhöhte Temperatur schnell gealterte Präparate beim Aufheben in feuchter Luft wieder ihre ursprüngliche Oberflächenbeschaffenheit annehmen oder nicht.

Zur Verwendung kam das Alkogel *b* der Figg. 5 und 6 und ein frisch bereitetes sehr hochemanierendes Hydrogel (das

Digitized by Google

letztere wurde im Gegensatz zu den früheren Hydrogelen so hergestellt, daß die radiothorhaltige Eisenlösung schnell in einen Überschuß von Ammoniak eingegossen wurde; außerdem wurde besonders sorgfältig ausgewaschen). Das Emanierungsvermögen wurde eine Zeitlang messend verfolgt, es betrug im Durchschnitt 84—85 Proc., ein Wert, der vorher nicht erreicht worden war. Die beiden Präparate wurden zuerst 3 Stunden lang auf 100°, 2 Tage danach erneut 2 Stunden lang auf 140° erhitzt. Wie man aus den Kurven der Fig. 7 ersieht, sinkt hierbei bei beiden Präparaten das Emanierungsvermögen stark. Das

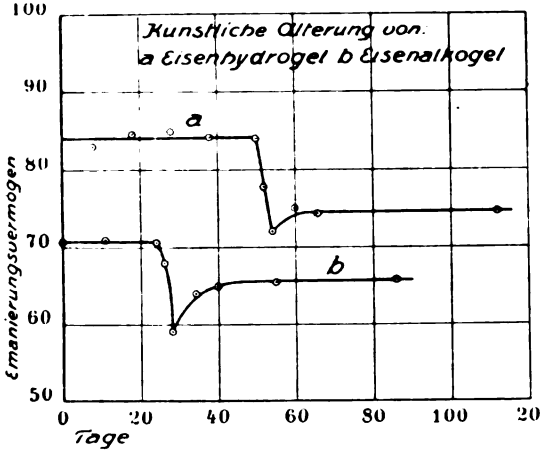


Fig. 7.

Alkogel von 70,5 Proc. zuerst auf 68 Proc., dann bei stärkerem Erhitzen auf 59 Proc.; das Hydrogel von 89 Proc. über 78 Proc. auf 72 Proc. Die Präparate werden danach wieder in ihren entsprechenden Exsiccatoren feucht aufbewahrt und von Zeit zu Zeit gemessen. Sowohl beim Alkogel wie beim Hydrogel steigt das Emanierungsvermögen schnell wieder an, erreicht aber nicht den ursprünglichen Wert, sondern bleibt beträchtlich dahinter zurück. Nach 10—12 Tagen ist Konstanz erreicht, die, soweit die Messungen bisher vorgenommen wurden, erhalten bleibt. Man sieht also hier mit aller Deutlichkeit, wie durch mäßiges Erhitzen ein Teil der großen Oberflächenausbildung irreversibel zerstört wird. Die Ursache liegt vermutlich in einer teilweisen Krystallisation.

Digitized by Google

Man sieht an diesen hier besprochenen Beispielen, wie man an ein und demselben Präparat die verschiedensten Versuche vornehmen und das Verhalten der Oberfläche prüfen kann. Die Versuche lassen sich natürlich nach den verschiedensten Richtungen hin ausdehnen und vervollständigen.

Nickelhydroxyd.

An dieser Stelle soll nur in aller Kürze noch auf ein anderes Metallhydrogel eingegangen werden, das sich in vieler Beziehung ganz anders verhält, als die Eisengele, nämlich das Nickelhydroxyd. Während es bei der Herstellung der Eisenhydrogele aus Eisenchloridlösung und Ammoniak ohne jede Schwierigkeit gelingt, Niederschläge zu erhalten, die ihre Emanation zu über 70, ja zu über 80 Proc. nach außen entweichen lassen, gelingt dies beim Nickel viel schwerer. Ein in der üblichen Weise aus einer mit wenig Radiothor versetzten Nickellösung mittels Ätzkali hergestelltes Nickelhydroxyd zeigte nur ein sehr geringes Emanierungsvermögen. Wurde das Nickel statt mit Kalilauge mit Ammoniak, also unvollständig ausgefällt, dann war die Emanationsabgabe viel höher. Der Grund für die schlechtere Oberflächenbeschaffenheit des auf die übliche Weise gefällten Hydroxyds wurde daher in der Anwesenheit geringer Spuren nicht ausgewaschenen Alkalis gesucht. Deshalb wurde eine neue Fällung mit Alkali vorgenommen, aber durch häufiges Dekantieren und sehr langes und sorgfältiges Auswaschen dafür Sorge getragen, daß das Alkali möglichst quantitativ entfernt wurde. Das Resultat entsprach den obigen Überlegungen. Ein auf diese, allerdings ziemlich umständliche Weise, bereitetes Präparat zeigte ebenso wie das mit Ammoniak hergestellte ein hohes Emaniervermögen. Dies blieb auch beim Aufbewahren an feuchter Luft unverändert bestehen, eine Alterung trat nicht ein. Ähnlich wie bei den Eisenpräparaten kam es einige Monate nach seiner Darstellung in eine trockene Atmosphäre. Die Emanationsabgabe sank rapide herab. Nach 11 Tagen war sie von 61 Proc. auf 2, nach weiteren 13 Tagen auf $^1/_2$ Proc. herabgesunken. Die Emanierfähigkeit hatte also praktisch völlig aufgehört. Ein Versuch mit einem anderen Präparat, das gleich nach seiner Herstellung trocken aufbewahrt worden war, hatte von vornherein nur 1—2 Proc.

Digitized by Google

Emaniervermögen ergeben. Kam die Substanz dann wieder in eine feuchte Atmosphäre, so stieg die Emanationsabgabe wieder, blieb aber weit unterhalb des ursprünglichen Wertes. Fig. 8 zeigt die erhaltenen Resultate. Von einer so vollständigen Reversibilität wie beim Eisen ist hier also nicht die Rede.

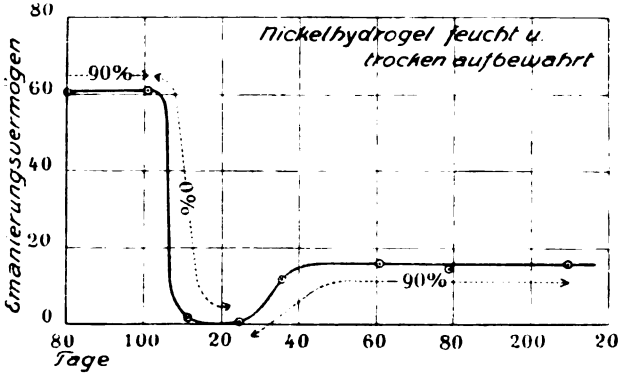


Fig. 8.

Augenscheinlich ist das Nickelhydroxyd als Verbindung eines zweiwertigen Metalls durch ein viel stärkeres Krystallisationsvermögen ausgezeichnet als das Hydroxyd des dreiwertigen Eisens. Dies steht in Übereinstimmung mit den Anschauungen Habers über den stärkeren Dipolcharakter zweiwertiger Metallverbindungen gegenüber dreiwertigen oder gar vierwertigen[1]) und die damit parallel gehende größere Ordnungsgeschwindigkeit der ersteren gegenüber der der letzteren. Auch andere Metallhydroxyde scheinen sich dieser Anschauung entsprechend zu verhalten. Reversibilität der vierwertigen Gele, wie des Thors und Zirkons, gegenüber irreversiblen zweiwertigen, wie etwa Berylhydroxyd. Doch lassen sich bei dem bisher zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial sichere Gesetzmäßigkeiten hierüber noch nicht angeben. Die ersten Versuche mit einer ganzen Anzahl verschiedener Metallhydroxyde wurden mit sehr geringen Mengen radioaktiver Substanz gemacht und gaben daher nur qualitative Zahlen; außerdem war anfangs noch nicht der starke Einfluß geringfügiger Verunreinigungen

[1]) F. Haber, B. 55, 1717 (1922); J. Böhm u. H. Niclassen, Z. a. Ch. 132, 1 (1924).

Digitized by Google

erkannt worden, wie wir ihn eben beim Beispiel des Nickels gesehen haben. Von einer Wiedergabe dieser mehr orientierenden Versuche soll daher hier Abstand genommen werden.

Die obigen Beispiele dürften aber wohl zeigen, daß man mit der sehr bequemen Methode der Bestimmung der Emanierfähigkeit feinverteilter Niederschläge Aussagen über das Verhalten der Oberfläche dieser Körper machen kann, die sich auf anderem Wege in ähnlich einfacher Weise nicht erzielen lassen.

Über Arecolon und N-Methyl-ω-amino-β-pipecolin;

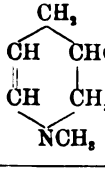
von *A. Wohl* und *A. Prill.*

[Aus dem organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]

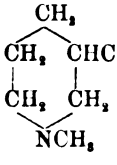
(Eingelaufen am 15. Oktober 1924.)

Die erste Synthese von Alkaloiden der Betelnuß gelang Jahns[1]) von der β-Pyridincarbonsäure aus auf folgendem Wege: Er stellte zunächst durch Erhitzen von nicotinsaurem Kalium mit Jodmethyl auf 150° das Jodmethylat des Nicotinsäuremethylesters dar, das mit Chlorsilber in das entsprechende Chlormethylat übergeführt wurde. Bei der Reduktion des letzteren mit Zinn und Salzsäure wurde der Ester verseift unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoff an den Pyridinkern, und es bildeten sich nebeneinander das Chlorhydrat der N-Methyltetrahydronicotinsäure (I) und der N-Methylhexahydronicotinsäure (II).

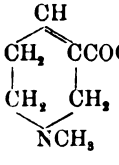
I



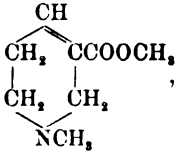
II



III



IV



[1]) Ar. 229, 669 (1891).

Digitized by Google

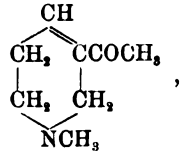
Jahns stellte fest, daß die Verbindung (I) mit dem Arecaidin vollkommen identisch war und schrieb ihr die Formel (I) zu, ohne für die Lage der Doppelbindung Gründe anzuführen.

H. Meyer[1]) fand, daß das in dieser Formel vorhandene asymmetrische Kohlenstoffatom im natürlichen und synthetischen Arecaidin nicht feststellbar ist und daß eine Wanderung der Doppelbindung, wie sie aus einer Stellung $\beta\gamma$ nach $\alpha\beta$ zur Carboxylgruppe[2]) zu erwarten wäre, beim Kochen mit starkem Alkali nicht eintritt. Er schrieb daher dem Arecaidin und Arecolin bereits die richtigen Formeln (III) und (IV) zu.

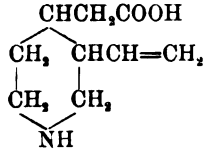
Wohl und Johnson[3]) fanden 1907 eine zweite Synthese des Arecaidins und seines Methylesters, des Arecolins, die vom N-Methyl-β-amido-dipropionaldehyd-tetraäthylacetal ausging. Dieses Acetal lieferte bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure den salzsauren Arecaidinaldehyd, dessen Oxim mit Thionylchlorid in das Nitril des Arecaidins übergeführt wurde. Das Nitril ergab bei der Verseifung das salzsaure Arecaidin, aus dem die freie Verbindung mit Silbersulfat abgeschieden wurde. Der Weg dieser Synthese beseitigte die letzte Unsicherheit in der Struktur des Arecaidins hinsichtlich der Lage der Doppelbindung und stellte die Formeln für Arecaidin und Arecolin gemäß III und IV fest.

Aufgabe vorliegender Arbeit war es, das zum Arecaidin zugehörige Methylketon darzustellen, das ein N-Methyl-Δ^3-tetrahydropyridin-β-methylketon ist und im folgenden als Arecolon (V) bezeichnet sei. Einerseits ist diese Verbindung vielleicht in physiologischer Hinsicht interessant, sie enthält ein Sauerstoffatom weniger als das Arecolin, andererseits könnte sie als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Loiponreihe, insbesondere des Merochinens (VI) in Betracht kommen.

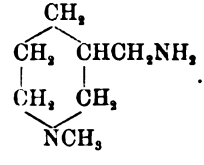
V



VI



VII



[1]) M. **25**, 22 (1902).
[2]) Baeyer, A. **251**, 258 (1889); Fittig, B. **24**, 82 (1891).
[3]) B. **40**, 4712 (1907).

Digitized by Google

Die Vorversuche dieser Arbeit zielten auf eine Synthese des dem Arecolon entsprechenden, am Stickstoff nicht methylierten Ketons hin, um von dieser Verbindung direkt zum Merochinen zu gelangen. Sie blieben ohne Erfolg, wahrscheinlich wegen der Reaktionsfähigkeit des Imidwasserstoffs. Die Anlagerung von Amidopropionacetal $NH_2CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$ an Vinylmethylketon $CH_2{=}CHCOCH_3$ ergab ein selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtiges Öl, das wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Anlagerungsprodukten darstellte, wie aus Versuchen zur Abscheidung eines einheitlichen Produktes als Salz hervorgeht. Die bei der Anlagerung des Acetals an Vinylketon primär entstehende sekundäre Base kann sich nämlich von neuem an überschüssiges Vinylketon anlagern. Das benzoylierte Amidoacetal reagierte mit Vinylketon überhaupt nicht, wohl aber verlief der Vorgang in erwartetem Sinne mit dem von Wohl und Johnson[1]) dargestellten N-Methyl-β-amidopropionaldehyd-diäthylacetal. Mannigfache Versuche, die Ausbeute an dieser Base zu verbessern, wie Änderung der Konzentration der einzelnen Komponenten, der Temperatur, des Lösungsmittels, ermöglichten im günstigsten Falle nur immer eine Gewinnung von $^1/_3$ sekundärer neben $^2/_3$ tertiärer Base. Auch andere, auf diesen Zweck gerichtete Versuche, wie die Umsetzung von Methylformamidnatrium mit β-Chlorpropionacetal oder die Methylierung der primären Acetalbase mit Dimethylsulfat, ferner die Reduktion der aus Formaldehyd und Amidopropionacetal erhaltenen Anhydrobase lieferten keine besseren Ergebnisse.

Das Methylamido-propionacetal wurde nun in ätherischer Lösung an das Vinylketon glatt angelagert. Bei der Reaktion wird Wärme frei. Das Anlagerungsprodukt ist ein hellgelbes Öl, das sich auch im Hochvakuum nicht destillieren läßt, jedoch für die Weiterverarbeitung hinreichend rein ist. Die Spaltung und der Ringschluß erfolgte in der gleichen Weise, wie von Wohl und Johnson[1]) für den salzsauren Arecaidinaldehyd angegeben und lieferte das salzsaure Arecolon in feinen, nadeligen Krystallen vom Schmelzp. 204° (unkorr.). Es wurde als Keton durch sein freies Semicarbazon vom Schmelzp. 219° (unkorr.) identifiziert.

[1]) B. 40, 4714 (1907).

Digitized by Google

Das bei der Gewinn ungdes N-Methyl-β-amido-propion-acetals in großer Menge abfallende N-Methyl-β-amido-dipropionaldehydtetraäthylacetal wurde verwandt zur Darstellung des N-Methyl-ω-amino-β-pipecolins (VII), das vielleicht einiges physiologisches Interesse bietet. Die entsprechende Äthylverbindung ist von Wohl und Losanitsch[1]) dargestellt worden. Die Methylbase wurde durch ihre salzsaure Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 161—162° gekennzeichnet.

Versuche.

Anhydrobase $[CH_2{=}NCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2]n$.

14,7 g Amidopropionacetal und 8,7 ccm 35-proc. Formaldehydlösung werden zusammengegeben. Dabei scheidet sich ein schweres, wasserklares Öl ab. Die davon abgetrennte wäßrige Schicht wird ausgeäthert, der ätherische Auszug mit dem Öl vereinigt und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat im Vakuum auf 120° erhitzt. Der Rückstand ist auch im hohen Vakuum nicht unzersetzt destillierbar, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, schwer in warmem, etwas leichter im kalten Wasser. Er reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und ist auch nach dem Erhitzen wahrscheinlich noch nicht völlig als Anhydrobase vorhanden, denn es lassen sich keine genauen Analysenresultate erzielen.

Anlagerungsversuche von Acetessigester an die Anhydrobase führten zu einem schweren, gelben Öl, das sich auch im hohen Vakuum nicht destillieren läßt und bei der Spaltung keine faßbaren Ringkondensationsprodukte ergibt.

Darstellung von Vinylmethylketon, $CH_2{-}CHCOCH_3$.

Der von Blaise und Maire[2]) angegebene Weg ist für die Darstellung dieser Verbindung zu umständlich und kostspielig, auch die in den zitierten Patentvorschriften[3]) angegebenen Methoden sind ohne weiteres für die Bereitung kleinerer Mengen nicht bequem. Folgende Abänderung erwies sich als günstigster Weg:

---

[1]) B. **40**, 4726 (1907).
[2]) Bl. (4) **3**, 265 (1908).
[3]) D.R.P. Kl. 12, Nr. 222550 und Nr. 223207.

Digitized by Google

300 g Aceton werden mit 100 g 35-proc. Formaldehydlösung zusammengegeben und das Gemisch mit 4 ccm n-Natronlauge versetzt. Diese Alkalimenge ist durch Reihenversuche als die günstigste ermittelt worden, und die Anwendung freien Alkalis hat gegenüber den Patentvorschriften den Vorzug, daß jedes Schütteln oder Rühren fortfällt. Das Reaktionsgemisch braucht nur bei Zimmertemperatur 3 oder 4 Stunden zu stehen. Das Ende der Reaktion erkennt man, wie in D.R.P. Kl. 12, Nr. 223207 angegeben, am Verschwinden der Formaldehydreaktion beim Versetzen einer Probe mit essigsaurem Anilin. Läßt man das Reaktionsgemisch länger stehen, so färbt es sich gelb und schließlich dunkelbraun. Deshalb wird gleich nach Verschwinden der Formaldehydreaktion mit 4 ccm n-Salzsäure neutralisiert und das überschüssige Aceton bis zu einer Wasserbadtemperatur von 80—85° abdestilliert. Das Kondensationsprodukt, der Ketoalkohol, braucht gar nicht isoliert zu werden. Man erhält dieselben Ausbeuten, wenn man unmittelbar nach dem Abdestillieren des Acetons mit 2—4 g wasserfreiem Chlorzink versetzt und aus dem Ölbade destilliert, solange noch farbloses Destillat übergeht, das aus Vinylketon und Wasser besteht. Es hinterbleibt im Kolben ein teeriger Rückstand, der bald zu einer porösen, kohleartigen Masse erstarrt und sich schlecht aus dem Gefäß entfernen läßt. Im Destillat wird das ungesättigte Keton durch Kaliumcarbonat ausgesalzen, nach dem Abtrennen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es siedet bei 80° unter teilweiser Selbstkondensation, doch bei etwa 130 mm Druck fast unzersetzt bei 33—34°. Die Ausbeute schwankt zwischen 25 und 35 Proc. der Theorie, da bei der Entstehung des Alkohols auch andere Kondensationsprodukte auftreten.

Destilliert man nämlich aus dem Reaktionsgemisch das Ketobutanol im Vakuum bis 110° ab, so erhält man einen gelben, dickflüssigen Rückstand, der auch im Hochvakuum nicht mehr unzersetzt flüchtig ist. Wird dieser Rückstand jedoch unter Kühlung mit der gleichen Gewichtsmenge Acetylchlorid übergossen, so erstarrt die dunkel gefärbte Masse nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids im Vakuum bis 50° zu einem festen Kristallkuchen, der, auf Ton abgepreßt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, schöne, bei 85° (unkorr.) schmelzende Nadeln liefert.

$C_9H_{14}O_5$	Ber.	C 53,47	H 6,93
	Gef.	„ 53,90	„ 6,98.

Der Körper könnte nun folgende Konstitutionsformeln haben

$$CH_3COOCH_2CH_2COCH_2CH_2OOCCH_3 \quad \text{oder} \quad CH_3COCH\begin{<}CH_2OCOCH_3\\CH_2OCOCH_3\end{.}$$

Doch konnte durch die bisher angestellten Versuche kein Beweis für die eine oder andere Form erbracht werden. Die

Digitized by Google

Verseifung mit n-NaOH in der Wärme ergab 2,2 Acetylgruppen anstatt 2,0, gleichzeitig trat Geruch nach Formaldehyd auf. Das Molekulargewicht ergab sich nach der Camphermethode zu 201 statt 202. Es gelang nicht, irgendein Ketoderivat darzustellen[1]), auch Verseifung, Oxydations- und Reduktionsversuche haben bisher keine Entscheidung über die Konstitution dieser Verbindung ergeben.

β-Amido-propionaldehyd-acetal und Vinylmethylketon.

7,35 g Amidoacetal werden mit 3 g Eisessig gemischt und das Gemisch zu einer Lösung von 3,5 g Vinylketon in 15 ccm absolutem Äther unter Kühlung mit Kältemischung eingetropft. Nach etwa 1 stündigem Stehen ist der stechende Geruch des Vinylmethylketons verschwunden. Das entstandene Reaktionsprodukt ist rötlich gefärbt, unlöslich in Wasser und auch im hohen Vakuum nicht destillierbar. Es wurde versucht, ein einheitliches Produkt durch Salzbildung abzutrennen. Das im Vakuum auf 90° erwärmte Reaktionsprodukt, in absolutem Äther gelöst und mit der berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure in ätherischer Lösung versetzt, schied sofort einen weißen, amorphen Niederschlag aus, der nach 1 maligem Umkrystallisieren aus Alkohol krystallinisch war und zwischen 115 und 120° unter allmählicher Zersetzung schmolz. Aus den Analysenresultaten konnte man nicht auf einen der erwarteten Körper schließen, sondern es lag wahrscheinlich ein Gemisch vor. Versuche, das Anlagerungsprodukt direkt zu verseifen, führten zu keinen faßbaren Ringkondensationsprodukten.

Benzoylamidopropionacetal $C_6H_5CONHCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$[2]) und Vinylmethylketon, in ätherischer Lösung zusammengebracht, reagierten überhaupt nicht miteinander, auch nicht nach längerem Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade.

Arecolon (V).

1. Anlagerung von N-Methyl-β-amidopropionacetal an Vinylketon.

3,6 g Vinylketon werden in 5 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Kältemischung 8 g der Base, ebenfalls

[1]) Vgl. C. Mannich u. W. Brose, B. 56, 836 (1923).
[2]) B. 34, 1920 (1901).

Digitized by Google

in 5 ccm absolutem Äther gelöst, langsam zu der Ketonlösung zugetropft. Nach etwa 2 Stunden ist der Geruch des Ketons völlig verschwunden. Um den Äther völlig zu vertreiben, wird im Vakuum bis 50° erwärmt, und es hinterbleibt so eine hellgelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die auch im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtig ist und deshalb nicht gereinigt werden kann. Es ergab sich aber, daß die Anlagerung in erwarteter Weise eingetreten und der Körper

$$\begin{array}{l} CH_3NCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 \\ \quad\quad\quad\

wiederholt, die Krystalle werden kleiner und sind dunkler gefärbt, das Absaugen wird zuletzt durch die sirupöse Beschaffenheit der Mutterlauge sehr erschwert und nimmt viel Zeit in Anspruch, so daß man zweckmäßig die letzte Krystallisation durch Aufstreichen auf Ton gewinnt. Die Verbindung läßt sich am besten aus Essigester oder Amylalkohol umkrystallisieren, der Geruch dieser Lösungsmittel haftet der Verbindung auch nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator an, deshalb wurde zur Analyse nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und dabei schöne lange Nadeln vom Schmelzp. 204° (unkorr.) erhalten. Die Substanz löst sich sehr leicht in Wasser unter Abkühlung, ist ferner leicht in verdünntem, schwerer in absolutem Alkohol löslich, in Äther, Benzol, Ligroin unlöslich.

0,1783 g Subst.: 0,3383 g CO_2, 0,1286 g H_2O. — 0,1631 g Subst.: 10,6 ccm N (777,0 mm, 13,7°). — 0,1761 g Subst.: 0,1441 g AgCl.

Ber.	C 54,47	H 7,98	N 7,98	Cl 20,23
Gef.	„ 54,74	„ 8,08	„ 7,79	„ 20,24.

Es handelt sich somit um das Chlorhydrat des erwarteten N-Methyl-Δ^3-tetrahydropyridin-β-methylketons, das oben als Arecolon bezeichnet wurde. Die Ausbeute schwankt zwischen 40 und 60 Proc. der Theorie.

Freies Arecolon. 3,5 g salzsaures Arecolon werden in möglichst wenig Wasser gelöst und zu der Lösung überschüssiges Kaliumcarbonat gegeben. Das Keton scheidet sich als gelbes Öl auf der Flüssigkeit ab und wird durch mehrmaliges Ausäthern von der Lauge getrennt. Die ätherische Lösung wird mit frisch geglühter Pottasche 12 Stunden lang getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0,01 mm Druck siedet das Keton bei 80—82° und stellt eine hellgelbe, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach pyridinartigem Geruch dar. Es löst sich sehr leicht in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, reagiert stark alkalisch, reduziert in der Kälte Permanganat in saurer Lösung. Beim Stehen färbt es sich dunkelbraun, gab aber noch nach 14 Tagen ein gut krystallisierendes bromwasserstoffsaures Salz. Geht man von völlig reinem Hydrochlorid aus, so beträgt die Ausbeute 80 Proc. der Theorie.

0,2251 g Subst.: 0,5711 g CO_2, 0,1864 g H_2O. — 0,2373 g Subst.: 26,3 ccm N (747,5 mm, 13,4°).

Digitized by Google

$C_8H_{13}ON$	Ber.	C 69,06	H 9,34	N 10,07
	Gef.	„ 69,20	„ 9,28	„ 10,52.

Bromwassersoffsaures Arecolon. 0,38 g freies Arecolon, das bereits 14 Tage gestanden und sich braun gefärbt hatte, wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge etwa 48-proc. wäßriger Bromwasserstoffsäure versetzt; nach kurzem Stehen im Exsiccator über Kalk schied sich das Hydrobromid in schönen Nadeln ab. Aus 95-proc. Alkohol umkrystallisiert, zeigt es den Schmelzp. 223° (unkorr.). Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Hydrochlorid und zieht aus der Luft kein Wasser an.

0,0332 g Subst.: 0,0282 g AgBr.

$C_8H_{14}NOBr$ Ber. Br 36,36 Gef. Br 36,15.

Semicarbazon des Arecolons. 0,88 g salzsaures Arecolon werden in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu eine heißgesättigte Lösung von 0,56 g Semicarbazidchlorhydrat gegeben. Nach einigen Minuten erstarrt das ganze Reaktionsgemisch zu einer Krystallmasse, die abgesaugt und aus 95-proc. Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzp. 233° (unkorr.) zeigt. Dies salzsaure Semicarbazon ist in Wasser leicht, in den organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Darstellung des freien Semicarbazons wurden 1 g des Chlorhydrats in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt. Dabei fällt das Semicarbazon als weißer, amorpher Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und der Mutterlauge die letzten Reste durch Ausäthern entzogen. Aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert, ist die Substanz rein und schmilzt bei 219° (unkorr.) unter Zersetzung. Das Semicarbazon löst sich leicht in Äther und absolutem Alkohol, schwer in verdünntem Alkohol und nur wenig in Wasser.

0,0829 g Subst.: 21,4 ccm N (21,6°, 757,5 mm).

$C_9H_{16}ON_4$ Ber. N 28,76 Gef. N 29,00.

N-Methyl-ω-amino-β-pipecolin (VII).

1. Freies Oxim des Arecaidinaldehyds. Das von Wohl und Johnson[1]) beschriebene salzsaure Oxim des Arecaidinaldehyds wurde in der 10 fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt und das sich als weißer, amorpher Niederschlag ausscheidende freie Oxim abgesaugt. Die letzten Reste wurden der Lauge durch Aus-

[1]) B. 40, 4714 (1907).

Digitized by Google

schütteln mit Äther entzogen. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt das Oxim bei 130° (unkorr.), und stellt schöne rhombische Platten dar.

0,1647 g Subst.: 28,3 ccm N (21,0°, 763,5 mm).
$C_7H_{14}ON_2$ Ber. N 20,00 Gef. N 19,58.

2. Reduktion des Oxims zum N-Methyl-ω-amino-β-pipecolin. 4,2 g Oxim wurden in 150 ccm Wasser in einer Pulverflasche suspendiert und nach und nach 500 g $2^1/_2$-proc. Na-Amalgam eingetragen. Um die Reduktion schneller und kräftiger durchzuführen, wurde nach und nach verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die vom Quecksilber abgegossene und filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft, bis das Natriumsulfat sich abzuscheiden begann. Nach dem Erkalten wurde vom Sulfat abgesaugt und die gelblich gefärbte Mutterlauge mit festem Ätzkali versetzt, worauf das freie Amin sich auf der Lauge als gelbliches Öl abschied. Es wurde durch mehrmaliges Ausäthern von der wäßrigen Schicht getrennt, die Ätherlösung mit festem Ätzkali getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm Druck siedet die Base zwischen 116 und 118° und stellt eine fast farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit von schwach piperidinartigem Geruch dar, die an der Luft Kohlensäure anzieht, da sie eine sehr starke Base ist. Sie ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Ausbeute 50 Proc. der Theorie. Es wurde vergebens versucht, ein krystallisiertes Salz darzustellen.

Da die Analysenresultate nicht befriedigend waren, wahrscheinlich wegen der Eigenschaft, stark Kohlensäure anzuziehen, wurde versucht, ein gut definiertes Derivat darzustellen. Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann lieferte ein gelbes Öl, das erst nach 6 Wochen zu krystallisieren begann. Die salzsauren und bromwasserstoffsauren Acetylverbindungen krystallisierten zwar nach einigem Stehen im Exsiccator, doch waren sie außerordentlich hygroskopisch, als einziges einigermaßen luftbeständiges Derivat erwies sich das Chlorhydrat der Benzoylverbindung. Es entsteht nämlich durch Zusammengeben molekularer Mengen der Base und des Benzoylchlorids ein zäher, gelber Sirup, der nach Beendigung der Einwirkung völlig

Digitized by Google

homogen ist, während die beiden Komponenten sich zunächst nicht mischen. Nach Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs wird mit etwa der 5fachen Menge wasserfreien Acetons auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Sirup sich in eine krystallinische, gelbweiße Masse umwandelt. Um die letzten öligen Bestandteile zu entfernen, wird die Verbindung etwa 12 Stunden lang auf Ton im leeren Exsiccator über etwas Aceton stehen gelassen, sie ist dann rein weiß und stellt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 161 bis 162° (unkorr.) dar. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in Aceton, in Äther ist sie unlöslich.

0,2541 g Subst.: 0,5818 g CO_2, 0,1696 g H_2O. — 0,2044 g Subst.: 19,0 ccm N (19,2°, 757,5 mm).

$C_{14}H_{21}ON_3Cl$	Ber.	C 62,57	H 7,82	N 10,43
	Gef.	„ 62,39	„ 7,47	„ 10,81.

Über die Methylierung des Phloroglucin-dicarbonsäure-esters;

von *Hermann Leuchs* und *Kurt Dziengl.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 16. Oktober 1924.)

Für den Phloroglucin-dicarbonsäureester steht die Formel eines Tri-phenols oder die eines Triketons, oder eine gemischte mit Enol- und Ketogruppen zur Wahl. In dieser Hinsicht war uns das Verhalten des Esters bei der Alkylierung belangvoll, deren Untersuchung zugleich bei der gewisser Abkömmlinge des Esters als Grundlage dienen sollte.

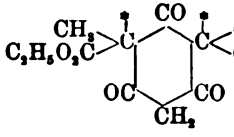
Es ergab sich, daß ätherisches Diazomethan mit dem sich allmählich auflösenden Ester ganz glatt einem O-Trimethyläther, also ein Derivat des Triphenols liefert. Man darf daraus schließen, daß der krystallisierte Ester die benzoide Form ist,

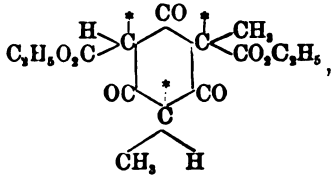
Digitized by Google

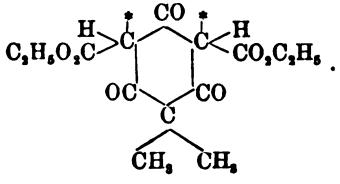
im Einklang mit seinem Verhalten bei der Nitrierung und Bromierung.

Anders wirkte Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung, obgleich der Ester darin sicher als Phenol oder Enol vorliegt. Die zwei neben wenig Trimethyläther in mäßiger Ausbeute erhaltenen krystallisierten Produkte scheinen Derivate einer Ketoform zu sein, da sie nach der Zeiselschen Analyse ein oder zwei Methyle am Kohlenstoff aufgenommen hatten. Ein Produkt mit drei oder vier Methylen konnte nicht isoliert werden. Diese Umsetzung verläuft also ähnlich wie beim Natriummalonester, wo das Enolsalz ebenfalls die C-Alkylverbindungen liefert. Es ist dies nicht weiter merkwürdig, da sich ja der Phloroglucin-dicarbonsäureester aus Malonester bildet und dessen Reste noch in seinem Molekül erkennbar sind. Eine solche C-Alkylierung ist übrigens auch beim Resorcin[1]) und dem Phloroglucin[2]) selbst beobachtet worden.

Für die strukturelle Formulierung des C-Dimethyl-derivates des Esters ergeben sich bei Annahme einer reinen Ketoform drei Möglichkeiten:

I. 

II. 

III. 

Durch das Auftreten asymmetrischer C-Atome erhöht sich die Zahl der Isomeren beträchtlich.

Wir glauben, daß in den Methylderivaten der enolisierbare Körper III und dessen Vorstufe vorliegen, da für die analoge CH_2-Gruppe des Phloroglucins die Methylierbarkeit nachgewiesen ist, während die Reaktion bei $>C<^{H}_{CO_2C_2H_5}$ durch

[1]) M. **10**, 147 (1889); **11**, 291 (1890).
[2]) Richter, Lehrbuch II, 218 (1913).

Digitized by Google

räumliche Einflüsse gehindert sein kann. Dies würde erklären, warum weder Tri- noch Tetramethylderivate aufgefunden werden konnten. Ein anderer Grund dafür mag der sein, daß solche Körper als nicht mehr enolisierbare β-β'-Triketone besonders leicht durch Alkali zu aliphatischen Säuren und Ketonen aufgespalten werden.

O-Trimethyl-phloroglucin-dicarbonsäure-di-äthylester.

Auf 0,54 g festen Ester $C_{12}H_{14}O_7$ destillierte man bei 0° mit 20 ccm Äther das Diazomethan aus 3 ccm Nitroso-methylurethan und ließ über Nacht bei 15° stehen. Dann filtrierte man von 0,05 g amorphen Flocken ab und verdampfte den Äther, wobei sechsseitige Tafeln blieben. Auswaschen mit n. Lauge bei 0° löste nichts. Man erhielt 0,57 g Produkt (Ber. 0,624 g). Aus 5 ccm heißem Alkohol gaben sie 0,35 g sechsseitige Blättchen oder Tafeln, auch Prismen.

Bei 78° kein Verlust.

$C_{15}H_{20}O_7$ (312)	Ber. C 57,69	H 6,41	5 AgJ 377	
	Gef. „ 57,59	„ 6,45	„	347, 367, 353.

Der Körper schmilzt bei 90—91°. Er ist in warmem Petroläther schwer, in Äther, Alkohol ziemlich leicht, sonst sehr leicht löslich. Eisenchlorid oder konz. Salpetersäure gibt keine Farbreaktion.

Diazomethan setzte sich mit dem schon in Äther gelösten Ester nicht so glatt um. Das Produkt ließ sich durch n. Lauge bei 0° zerlegen in 0,25 g Trimethyläther und Lösliches, das mit Salzsäure fiel und aus Alkohol in Nadeln und Blättchen (Schmelzbereich 75—85°) krystallisierte. Sie färbten sich mit Eisenchlorid violett, mit konz. HNO_3 gelblich.

Trimethyläther des Phloroglucindicarbonsäure-methylesters.[1])

0,48 g Ester $C_{10}H_{10}O_7$[1]) brachte man mit ätherischem Diazomethan aus 3 ccm Nitrosomethylurethan zur Umsetzung. Die filtrierte Lösung lieferte 0,35—0,4 g Produkt, das man aus 60 R.-Tln. warmem Äther unter Einengen zu derben vierseitigen Platten und Würfeln umkrystallisierte.

Bei 100° kein Verlust.

$C_{13}H_{16}O_7$ (284)	Ber. C 54,93	H 5,63	$(OCH_3)_5$ 54,56	
	Gef. „ 54,85	„ 5,65	„	54,0, 53,2.

Der Körper schmilzt bei 120—121°. Er ist in Chloroform, Essigester, Aceton, heißem Methylalkohol und Benzol sehr leicht löslich (Krf. sechsseitige Tafeln), leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Äther und Methyl-

[1]) Ber. 43, 1248 (1910).

Digitized by Google

alkohol, schwer in heißem Ligroin. Lauge löst nicht, weder konz. HNO_3, noch alkohol. $FeCl_3$ gibt eine Farbreaktion.

Methylierung des Diäthylesters mit Dimethylsulfat.

Man schüttelte 2,7 g Ester $C_{12}H_{14}O_7$ in 20 ccm n-Lauge (2 Mol.) mit 1,26 g Dimethylsulfat (1 Mol.) einige Stunden bei 0°, worauf man den entstandenen Niederschlag absaugte: 0,45 g. Die gleiche Menge erhielt man durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Sulfat. Beide Mengen gaben mit konz. Salpetersäure keine Farbreaktion mehr und schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 96° (Monomethylkörper). Das noch alkalische ölgetrübte Filtrat wurde mit etwas Lauge versetzt und mit Chloroform ausgezogen. Es gab dann beim Ansäuern geringe Mengen des C-Dimethylderivates. Der Chloroformrückstand lieferte nach der Entfernung von Sulfat aus warmem Petroläther bis 0,27 g des O-Trimethyläthers vom Schmelzp. 90°.

Beim Schütteln von 2,7 g Ester mit 3 Mol. Lauge und 3 Mol. Sulfat während 3 Stunden zuerst bei 0°, dann bei 15° erhielt man durch Absaugen des halbfesten Niederschlages 0,5 g C-Monomethylderivat (96°); das Filtrat lieferte als alkaliunlöslichen Teil bis 10 Proc. Trimethyläther und als löslichen 0,4 bis 0,5 g C-Dimethylkörper.

C-Monomethyl-ps-phloroglucin-dicarbonsäureester. Der aus der alkalischen Lösung ausgefallene Stoff wurde zweimal aus heißem Alkohol zu Nadeln umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet:

$C_{13}H_{16}O_7$ (284)	Ber. C 54,93	H 5,64	$(OC_2H_5)_2$	31,69
	Gef. „ 54,66, 54,70	„ 5,58, 5,68	„	31,45.

Der Ester schmilzt bei 97—98°. Er löst sich sehr leicht in Benzol usf., leicht in Eisessig, Äther, ziemlich leicht in Alkohol und warmem Petroläther, schwer in kaltem. Er wird von Bicarbonat nicht, von Soda sehr wenig, von Lauge leicht aufgenommen. Konz. HNO_3 wird nicht gefärbt, $FeCl_3$ in Alkohol gibt eine braunviolette Lösung.

C-Dimethyl-ps-phloroglucin-dicarbonsäureester. Dieser stärker sauere Körper wurde aus 10 R.-Tln. Alkohol zu prismatischen Nadeln umkrystallisiert und bei 78° und 15 mm getrocknet.

$C_{14}H_{18}O_7$ (298)	Ber. C 56,38	H 6,04	$(OC_2H_5)_2$	30,2
	Gef. „ 56,23, 56,69	„ 5,95, 6,08	„	29,4, 29,8.

Digitized by Google

Der Ester schmilzt bei 147—149°. Er ist sehr leicht löslich in Eisessig usf., mäßig leicht in Aceton wie in warmem Äther, schwer in w. Petroläther. Bicarbonat löst mäßig, leicht 2 n-Soda oder n/10-Lauge. Konz. Salpetersäure gibt eine gelbliche Lösung, alkoholisches Eisenchlorid eine rotbraune.

Durch 25 Tle 2 n-Soda ließ sich ein Gemisch der beiden C-Methylester ziemlich gut trennen.

Über innerkomplexe Beryllate;

von *Arthur Rosenheim* und *Fritz Lehmann.*[1])

(Eingegangen am 16. Oktober 1924.)

Aus einer Lösung von Berylliumoxyd oder -carbonat in Eisessig krystallisiert bekanntlich ein „basisches Berylliumacetat" der Zusammensetzung $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ aus. Ganz entsprechende Verbindungen werden mit den übrigen niedrigen Fettsäuren erhalten. Dieses Salz, das mit seinen eigenartigen Reaktionen eine Sonderstellung unter den Metallacetaten einnimmt, hat schon zu vielfachen Untersuchungen Veranlassung gegeben. Es ist nur in organischen Solvenzien, wie Benzol, Chloroform usw., nicht aber im Wasser löslich, es läßt sich unzersetzt verflüchtigen und destillieren und es zeigt überhaupt keine Reaktionen eines gewöhnlichen Elektrolyten. Über seine Konstitution hat man daher mannigfache Annahmen gemacht, die sich meistens auf die Natur des anionischen Bestandteiles stützen; so hat z. B. Glassmann es als ein Derivat einer Orthoessigsäure aufgefaßt. Versuche andere Analoga, dieser merkwürdigen fettsauren Salze aufzufinden, sind bisher vergeblich gewesen.

Es erscheint nun viel natürlicher, die Erklärung für das abweichende Verhalten dieser Verbindungen von dem aller anderen fettsauren Metallsalze in der Natur des Kations zu suchen und anzunehmen, daß sie als Salze des Radikales

[1]) F. Lehmann, Inaug.-Diss. Berlin 1924 (Manuskript).

Digitized by Google

$(Be_4O)^{VI}$ mit gewissermaßen hoch assoziierten Berylliumatomen mit einbasischen Säuren Nichtelektrolyte werden und mithin ihre anormalen Reaktionen dem hochpolymeren kationischen Bestandteile verdanken. Eine Stütze für die Annahme dieses Radikals bilden die röntgenoptischen Untersuchungen von H. W. Bragg[1]), nach denen die vier Berylliumatome der Gruppe an den Spitzen eines Tetraeders liegen, in dessen Mittelpunkt sich das Sauerstoffatom befindet, die also zeigen, daß dieses Radikal als geschlossene Atomgruppe auftritt und in den Strukturformeln nicht auseinander zu reißen ist.

Die Neigung des Berylliums, derartige basische Salze zu bilden, die man als Verbindungen von Radikalen mit solchen assoziierten Berylliumatome auffassen könnte, scheint eine viel allgemeinere zu sein, als bisher angenommen wurde und es bestand die Hoffnung, bei genauer kritischer Untersuchung der basischen Verbindungen auch solche zu finden, die diesen fettsauren Salzen entsprechen. So hat z. B. Glassmann bei der Einwirkung anderer einbasischer organischer Säuren, wie der Trichloressigsäure, der Chlorpropionsäure usw., auf Berylliumoxyd[2]) gut krystallisierende Salze der Zusammensetzung Be_2OAc_2 darstellen können, die man von einem bimolekularen Berylliumoxyd Be_2O_2 ableiten könnte. Aus wäßrigen Lösungen von Alkalibioxalaten scheiden sich nach der Absättigung mit Berylliumhydroxyd in der Siedehitze schön krystallisierende Salze der Zusammensetzung $R_2O.2BeO.2C_2O_3$ ab[3]), die nach dieser Anschauung ebenfalls das bimolekulare Berylliumoxyd enthalten. Wesentlich reicher an Berylliumoxyd ist die Verbindungsreihe, die nach Rosenheim und Woge durch Absättigung von Alkalibitratratlösungen mit Berylliumhydroxyd entsteht. Die Verbindungen der Zusammensetzung

$$R_2O.4BeO.2C_4H_2O_6$$

enthalten das tetramolekulare Oxyd Be_4O_4 und sind somit den Acetaten in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich. Das Beryllium ist in ihnen außerordentlich stark komplex gebunden: Es wird aus den wäßrigen Lösungen durch Alkali nicht gefällt; das abnorm hohe optische Drehungsvermögen ihrer wäßrigen

[1]) Nature 111, 532 (1923).
[2]) B. 41, 33 (1908).
[3]) A. Rosenheim u. R. Woge, Z. a. Ch. 15, 283 (1897).

Digitized by Google

Lösungen, das A. Rosenheim und H. Itzig[1]) untersuchten, wird bei wachsender Verdünnung nicht geändert und es folgt daraus, daß das in diesen Salzen vorhandene komplexe Berylliumweinsäureanion hydrolytisch nicht gespalten wird. Die Struktur dieses Anions wurde zur Zeit der Entdeckung der Salze nach den damaligen Anschauungen derart erklärt, daß sowohl die Hydroxyl- wie die Carboxylgruppen der Weinsäure durch Beryllium als abgesättigt betrachtet wurden, soweit sie nicht durch Alkali in Anspruch genommen werden. Nach den heutigen Anschauungen ist es als innerkomplexes Anion der in solchen Fällen vierbasischen Weinsäure aufzufassen.

In derselben Weise wie bei den Tartraten wird das optische Drehungsvermögen der Malate durch Berylliumhydroxyd verändert. Die komplexen Salze der Berylliumäpfelsäure, deren Bildung diese Erscheinung verursacht, enthalten auf 2 Mol Bimalat 4 Mol Berylliumoxyd, also ebenfalls ein polymolekulares Berylliumoxyd.

Die bisher schon bekannten Tatsachen machten es somit wahrscheinlich, daß Versuche, andere den Berylliumtartraten und Malaten ähnliche innerkomplexe Berylliumsalze darzustellen, zu Ergebnissen führen würden, die eine weitere Verallgemeinerung der bisher bei den basischen Berylliumsalzen gemachten Beobachtungen ermöglichen würde.

Verzichtet man für die Berylliumtartrate auf die früher übliche Strukturformel und faßt sie, wie zahlreiche Untersuchungen der letzten Jahre für ähnliche Verbindungen von Metalloxyden mit Oxysäuren sowie Polyphenolen bewiesen haben[2]), wie schon oben erwähnt, als innerkomplexe Salze auf, so ergibt sich die Formel:

$$[Be_4O(C_4H_2O_6)_3]R_2,$$

die vollständig der Zusammensetzung der Acetate entspricht. Während die fettsauren Salze Nichtelektrolyte sind, liegen hier elektrolytisch dissoziierende Salze vor, da die zweite Carboxylgruppe der Weinsäure Alkali bindet, und diese Verschiedenheit erklärt das voneinander abweichende Verhalten beider Ver-

---

[1]) B. 32, 3423 (1899).

[2]) Vgl. z. B. A. Rosenheim u. Vermehren, B. 57, 1337 (1924).

Digitized by Google

bindungsreihen. Die Neuuntersuchung dieser Tartrate ergab in Bestätigung der älteren Resultate von Rosenheim, Woge und Itzig die Gültigkeit der aufgestellten Formel.

In den entsprechenden Malaten $R_2O.4BeO.2C_4H_3O_5$ hat die Äpfelsäure nur drei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome im Molekül. Für sie ergibt sich daher die Formel:

$$[Be_2O(C_4H_3O_5)]R,$$

die derjenigen der von Glassmann erhaltenen einfachen Salze der Trichloressigsäure usw. entspricht. Bei der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Berylliumhydroxyd und Carbonat auf die wäßrigen Lösungen der Salze von Oxysäuren und von Polyphenolen, die erfahrungsgemäß zur Bildung innerkomplexer Salze besonders neigen, wurde die Voraussetzung, daß dabei sehr berylliumreiche Verbindungen entstehen, fast ausnahmslos bestätigt. Gearbeitet wurde im allgemeinen mit frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und mit Berylliumcarbonat und es hat dabei den Anschein, als ob der Alterungszustand des Berylliumhydroxyds für die Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen bisweilen von Bedeutung sei.

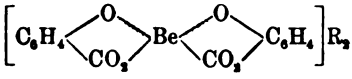
Salicylsäureberyllate. Aus wäßrigen Lösungen von Alkalisalicylaten, die in der Siedehitze mit Berylliumhydroxyd abgesättigt sind, krystallisieren sehr beständige Salicylsäureberyllate der Zusammensetzung:

$$R_2[Be(C_6H_4O.CO_2)_2].XH_2O$$

aus. In ihnen ist das Beryllium, außerordentlich stark komplex gebunden, durch Ammoniak gar nicht, durch Alkalilaugen nur in geringer Menge fällbar. Die Beständigkeit des Komplexes ist so groß, daß stark ammoniakalische Salicylsäurelösungen in der Siedehitze Berylliumhydroxyd oder Berylliumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung lösen. Durch Mineralsäuren werden die Salze unter Abspaltung von Salicylsäure zersetzt. Dargestellt wurden die Alkalisalze und das Bariumsalz in gut krystallisierter Form. Die Salicylsäure fungiert hier als zweibasische Säure und dadurch wird die Struktur als innerkomplexe Salze bewiesen. Die Neigung der Salicylsäure zur Bildung derartiger Verbindungen ist so groß, daß sogar die Salicylsäureester in der Siedehitze große Mengen von Berylliumcarbonat unter starker Kohlensäureentwicklung lösen, indem sich offenbar den

Digitized by Google

Salzen entsprechende Ester bilden. Allerdings gelang es nicht, dieselbe in ganz reinem Zustande zu isolieren, da sie nur amorph mit anhaftendem überschüssigen Ester erhalten wurden. Die Struktur dieser Reihe wird wiedergegeben durch die Formel:



Kresotinsäureberyllate. Ebenso wie die Salicylate lösen wäßrige Lösungen der o-Kresotinate (1,2,3) reichliche Mengen Berylliumcarbonat und Berylliumhydroxyd auf und aus den Lösungen krystallisieren bei mäßiger Konzentration Verbindungen, die den Salicylaten entsprechen. Es wurden ein Natrium- und Ammoniumsalz der Formel:

$$R_2[Be(C_8H_6O_3]_2)$$

erhalten. Auch in diesen Verbindungen ist das Beryllium sehr stark komplex gebunden und wird weder durch Ammoniak, noch durch Alkalien gefällt. Versetzt man die Lösungen jedoch vorsichtig mit Mineralsäuren, so scheidet sich die schwer lösliche freie Kresotinsäure ab und bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak kann man aus diesen Lösungen das Berylliumhydroxyd ausfällen. Setzt man aber einen Überschuß von Ammoniak hinzu, so geht sowohl die Kresotinsäure wie das Berylliumhydroxyd unter der Rückbildung der Verbindung wieder in Lösung.

Neben diesen normalen Salzen erhält man ein „basisches" Ammoniumsalz, das bei Anwendung von käuflichem Berylliumcarbonat oder gealtertem Berylliumhydroxyd aus der damit gesättigten Ammoniumkresotinatlösung krystallisiert. Es scheint schwerer löslich zu sein als das normale Salz, da es sich schon aus verhältnismäßig verdünnten Lösungen in Nadeln, die zu Krusten vereinigt sind, abscheidet. Es hat die Formel:

$$(NH_4)_2[Be_2O(C_8H_6O_3)_2].1\,H_2O$$

und ist damit als innerkomplexes Salz des bimolekularen Berylliumoxyds Be_2O_2 anzusprechen. Es unterscheidet sich qualitativ dadurch von dem ersten Ammoniumsalz, daß beim Ansäuern der Lösung und nachherigem Zusatz eines Überschusses von Ammoniak nur ein Teil des ausgefällten Berylliumhydroxydes wieder in Lösung geht.

Digitized by Google

Glykolsäureberyllate. Nur berylliumreiche Verbindungsreihen, jedoch keine normalen Salze, bilden sich bei der Absättigung wäßriger Lösungen von sauren Glykolaten (äquimolekulare Mischung von Glykolsäure und Alkaliglykolaten) mit Berylliumhydroxyd oder Berylliumcarbonat. Schon Calcagni[1]) hat festgestellt, daß Glykolsäure sich dem Berylliumhydroxyd gegenüber wie eine zweibasische Säure verhält, was für die Bildung innerkomplexer Verbindungen spricht. Tatsächlich zeigte sich, daß eine Lösung von Glykolsäure auf 1 Mol der Säure annähernd 2 Mol BeO löst. Die Lösung krystallisiert nicht und erstarrt zu einer glasigen Masse, aus der das Berylliumhydroxyd schon durch Ammoniak quantitativ gefällt wird, das Zeichen einer nur sehr schwach komplexen Bindung.

Aus den wäßrigen Lösungen saurer Alkaliglykolate scheiden sich beim Eindampfen nach der Absättigung mit Berylliumhydroxyd in schön krystallisierter Form Alkalisalze der Zusammensetzung $R_2[Be_3(C_2H_2O_3)_4].XH_2O$ ab. Auch diese Reihe hat also eine vollständig anormale Zusammensetzung und ist durch Annahme eines trimolekularen Berylliumoxyds erklärlich. Es wurde ein Natrium-, ein Kaliumsalz dargestellt und ein Ammoniumsalz gewonnen, dessen Formel etwas von denen der beiden anderen Verbindungen abweicht.

Brenzcatechinberyllate. Die Erscheinungen, die bei der Darstellung dieser Verbindungen auftreten, sind außerordentlich mannigfaltig. Es wurden hier nicht weniger als fünf verschiedene Salzreihen erhalten, die sich durch ihren Berylliumgehalt unterscheiden und die merkwürdigerweise um so stärker basisch sind, je geringer der Überschuß von Alkali gegenüber der angewendeten Menge von Brenzkatechin bei der Darstellung bleibt. Trägt man in siedende wäßrige Brenzcatechinlösungen, die durch Zusatz von Ammoniak oder Alkalicarbonat *stark* alkalisch gemacht sind, Berylliumhydroxyd ein, so gehen beträchtliche Mengen in Lösung und es scheiden sich beim Einengen normale Beryllate der Zusammensetzung

$$R_2[Be(C_6H_4O_2)_2]$$

aus. Es wurden von dieser Reihe ein Ammonium-, Natrium-,

[1]) Atti 20, II, 261 (1912); 21, II, 343, 445 (1913).

Digitized by Google

Kalium- und Bariumsalz in schön krystallisierter Form erhalten.

Außer dieser Verbindungsreihe wurden noch Salze der folgenden Zusammensetzung dargestellt:

1. $(NH_4)_2[Be_2OC_6H_4O_2)_2]$,
2. $(NH_4)_4[Be_2(C_6H_4O_2)_5]$,
3. $(NH_4)_4[Be_2O)_3(C_6H_4O_2)_5]$,
4. $R_6[Be_3O(C_6H_4O_2)_5]$ (R = K, Na).

Die Darstellung dieser Verbindungen unterschied sich von der der normalen Beryllate dadurch, daß zu einem im Wasser suspendierten Gemisch von bekannten Mengen Brenzcatechin und einem Überschuß von Berylliumcarbonat allmählich eine bekannte Menge Ammoniak bzw. Alkalicarbonat zugesetzt wurde und dabei meistens bis auf 79—80° und nicht bis zum Sieden erwärmt wurde. Bei der Darstellung von Salz 1 wurde auf 1 Mol Brenzcatechin etwa $1^1/_2$ Mol NH_3, bei der von Salz 2 auf 1 Mol Brenzcatechin 0,8 Mol Ammoniak bei Siedetemperatur, bei der von Salz 3 dieselbe Menge Ammoniak bei niederer Temperatur angewandt. Zur Darstellung der Alkalisalze Nr. 4 wurden auf 1 Mol Brenzcatechin $^3/_4$ Mol Ätzalkali in etwa $^1/_1$ Normallösung verwendet.

Diese Salze krystallisieren aus den eingedampften Lösungen meistens unmittelbar aus. Die Ammoniumsalze müssen bisweilen erst durch Verreiben mit etwas konzentriertem Ammoniak zur Krystallisation gebracht werden. Sämtliche Verbindungen sind gut krystallisiert; die höher basischen Verbindungen sind dadurch von denen der normalen Reihe qualitativ zu unterscheiden, daß ein Teil des Berylliums durch Ammoniak fällbar ist. Die Ammoniumsalze sind meistens in absolutem Alkohol löslich und können daraus unzersetzt umkrystallisiert werden.

In allen Verbindungen dieser Reihen verhält sich das Brenzcatechin wie in den meisten bisher bekannten innerkomplexen Brenzcatechinaten wie eine zweibasische Säure, und diese Wirksamkeit der beiden Phenolhydroxylgruppen bleibt auch, wie einige Versuche zeigten, bei der Brenzcatechin-mono-sulfosäure bestehen, die demnach hier als dreibasische Säure fungiert. Neben einem Bariumsalz, das nicht ganz rein dargestellt werden konnte, wurde ein Ammoniumsalz der Zusammensetzung:

$$(NH_4)_6[Be_3(C_6H_3O_2.SO_3)_4].8\,H_2O$$

erhalten. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der der oben beschriebenenen Glykolsäureberyllate

---

Digitized by Google

Alle diese Ergebnisse zeigen unzweifelhaft, daß das Beryllium ganz allgemein bei der Komplexbildung die Neigung hat, als höher assoziierte Atomgruppe in die komplexen Ionen einzutreten. Ob man diese Verbindungen als „mehrkernige" innerkomplexe Salze auffassen kann, und ob man ähnliche Strukturformeln konstruiert, wie sie z. B. von R. F. Weinland für die Ferriacetate, die Chromacetate und viele andere Verbindungen aufgestellt sind, möge vorläufig dahingestellt bleiben. Es scheint uns, daß in manchen dieser Salze neben den Berylliumatomen zu geringe Mengen des anderen, Anionen bildenden Bestandteils vorhanden sind, um solche Formeln zu ermöglichen. Die Analogie dieser eigenartigen Reihen mit den basischen Acetaten und anderen fettsauren Salzen des Radikals $(Be_4O)^{VI}$ tritt jedenfalls deutlich zutage. Es wäre noch die Möglichkeit zu diskutieren, ob lediglich eine Adsorption von kolloidal gelöstem Berylliumhydroxyd vorläge. Gegen diese Annahme spricht aber die Tatsache, daß die stets auf ihre Reinheit hin mikroskopisch untersuchten Salze, die beigemengtes Berylliumhydroxyd jedenfalls nicht enthielten, meist unzersetzt aus Wasser und oft auch aus Alkohol umkrystallisierbar sind. Es ist ferner wenig wahrscheinlich, daß, wenn es sich um eine Adsorption handelte, die Verbindungen derselben Zusammensetzung mehrfach reproduzierbar darstellbar wären.

Versuchsteil.

Es wurde zu den folgenden Versuchen im allgemeinen frisch gefälltes Berylliumhydroxyd angewandt, das aus chemisch reinen Berylliumsalzen durch Ammoniak ausgefällt war. Die Reinheit des Berylliums bzw. die Abwesenheit von Aluminium wurde durch Anwendung der bekannten Ammoniumcarbonatmethode zur Tennung beider Elemente erwiesen.

Bei der Analyse der Substanzen machte nur die Kohlenstoffbestimmung Schwierigkeit, da bei der Elementaranalyse in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von J. Meyer und Mantel[1]) stets wesentlich zu niedrige und schwankende Werte erhalten wurden. Es wurde deswegen die nasse Verbrennung nach Messinger mit gutem Erfolge angewandt.

1. Salicylsäure-beryllate.

Wäßrige Lösungen der Salicylate wurden in der Siedehitze mit Berylliumhydroxyd abgesättigt, aus den eingeengten Laugen

[1]) Z. a. Ch. **123**, 43 (1922).

Digitized by Google

schieden sich die krystallisierten Beryllate ab. Berylliumhydroxyd ist aus ihren Lösungen durch Ammoniak nicht fällbar; das Beryllium ist so stark komplex gebunden, daß Berylliumhydroxyd in stark ammoniakalischen Salicylsäurelösungen löslich ist. Bei vorsichtigem Zusatz von Mineralsäuren zu den Lösungen der Salze scheidet sich Salicylsäure ab, die bei Zugabe von Ammoniak natürlich wieder in Lösung geht.

Kaliumsalz. Lange prismatische Nadeln.

$K_2[Be(C_6H_4OCO_2)_2].3\,H_2O$

Ber.	K_2O 22,79		BeO 6,07		C 40,65
Gef.	„ 22,67, 22,75		„ 6,68, 6,47		„ 40,41, 40,36.

Natriumsalz. Feine Nadeln.

$Na_2[Be(C_6H_4OCO_2)_2].3\,H_2O$

Ber.	Na_2O 16,27		BeO 6,56		C 44,08
Gef.	„ 16,24, 16,06		„ 6,89, 6,76		„ 43,34, 43,92.

Ammoniumsalz. Rechteckige Platten mit abgestumpften Ecken.

$(NH_4)_2[Be(C_6H_4OCO_2)_2].2\,H_2O$

Ber.	$(NH_4)_2O$ 14,74		BeO 7,11		C 47,57
Gef.	„ 14,51, 14,31		„ 7,36, 7,52		„ 47,86, 47,86.

Bariumsalz. Leicht in Wasser lösliche, feine mikroskopische Nadeln.

$Ba[Be(C_6H_4OCO)_2].3\,H_2O$

Ber.	BaO 42,47		BeO 5,31		C 35,55
Gef.	„ 32,13, 32,30		„ 5,68, 5,43		„ 35,56, 35,58.

Salicylsäureester lösen in der Siedehitze Berylliumcarbonat in großen Mengen auf; es wurde in siedenden Salicylsäureäthylester so lange Carbonat eingetragen, als sich die Entwicklung von Kohlensäure nachweisen ließ. Die mit Alkohol verdünnte, sirupöse Masse wurde vom überschüssigen Berylliumcarbonat abfiltriert und nach dem Vertreiben des Alkohols durch Behandlung mit Äther ein weißes, amorphes Pulver gefällt, das in absolutem Alkohol ohne Rückstand löslich ist. Die Analyse dieses Stoffes führte annähernd zu der Formel:

$Be_2O(C_7H_4O_3 \cdot C_2H_5)_2 . 1\,H_2O$

Ber.	BeO 13,14		C 56,50
Gef.	„ 13,17, 13,14		„ 53,6.

Ebenso löst Salicylsäurephenylester große Mengen von Berylliumcarbonat auf und auch hier wird durch Fällen mit Äther ein amorphes, in Alkohol vollständig lösliches Pulver erhalten, das große Mengen Beryllium (etwa 9 Proc. BeO) enthält, dessen Analyse aber zu einer rationalen Formel nicht führt.

Digitized by Google

2. *Kresotinsäure-beryllate.*

Anders wie bei den Salicylsäureverbindungen konnten hier *zwei* verschiedene Verbindungsreihen erhalten werden. Je nachdem zur Absättigung der Alkalikresotinatlösungen frisch gefälltes Hydroxyd oder Carbonat oder gealtertes Berylliumcarbonat angewendet wurde; im zweiten Fall bildeten sich berylliumreichere Verbindungen.

Erste Reihe: Natriumsalz. Aus einer wäßrigen Natriumkresotinatlösung, die mit Berylliumhydroxyd abgesättigt war, scheiden sich bei mäßiger Konzentration breite Krystallnadeln aus. Berylliumhydroxyd wird durch Ammoniak aus den Lösungen nicht gefällt.

$$Na_2[Be(C_8H_6O_3)_2]$$

Ber.	Na_2O 17,46	BeO 7,07	C 54,05
Gef.	„ 18,29, 18,04	„ 7,85, 7,72	„ 52,89.

Ammoniumsalz. Es krystallisiert aus der mit *frisch gefälltem* Berylliumcarbonat abgesättigten Ammoniumkresotinatlösung bei mäßigem Einengen in langen Nadeln.

$$(NH_4)_2[Be(C_8H_6O_3)_2].1\,H_2O$$

Ber.	$(NH_4)_2O$ 14,60	BeO 7,04	C 53,83
Gef.	„ 14,59, 14,76	„ 7,22, 6,97	„ 53,83, 53,73.

Zweite Reihe. Diese Salze entstehen beim Absättigen mit gealtertem Berylliumcarbonat; sie scheinen in Wasser etwas schwerer löslich zu sein wie die der ersten Reihe. Durch Ammoniak wird ein Teil des Berylliums aus der zuerst angesäuerten Lösung ausgefällt, ohne beim Kochen wieder in Lösung zu gehen.

Ammoniumsalz. Krusten verfilzter Nadeln.

$$(NH_4)_2[Be_2O(C_8H_6O_3)_2].1\,H_2O$$

Ber.	$(NH_4)_2O$ 13,41	BeO 12,92	C 49,44
Gef.	„ 13,59, 13,69	„ 13,13, 13,14	„ 48,69.

Kaliumsalz. Ein entsprechendes Kaliumsalz, das jedoch stets etwas Ammoniak enthielt, wurde beim Absättigen von Kaliumkresotinat mit käuflichem Berylliumcarbonat unter Zusatz geringer Mengen Ammoniak in mikroskopischen Nadeln erhalten.

3. *Glykolsäure-beryllate.*

Aus den siedenden wäßrigen Lösungen äquimolekularer Mengen von Alkaliglykolaten und Glykolsäure krystallisieren nach der Absättigung mit Berylliumhydroxyd die Glykolsäureberyllate aus. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Beryllium wird als Hydroxyd durch Ammoniak aus ihren Lö-

Digitized by Google

sungen quantitativ gefällt; es ist mithin nur schwach komplex gebunden.

Kaliumsalz. Feine Nadeln. Leicht löslich im Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

$$K_2[Be_3(C_2H_2O_3)_4].8^1/_2\,H_2O$$

Ber.	K_2O 20,72	BeO 16,56	C 21,12
Gef.	„ 20,77, 20,65	„ 16,25, 16,28	„ 21,59, 21,55.

Natriumsalz. Langgestreckte Prismen.

$$Na_2[Be_3(C_2H_2O_3)_4].4^1/_2\,H_2O$$

Ber.	Na_2O 13,77	BeO 16,79	C 21,32
Gef.	„ 13,63, 13,94	„ 17,59, 17,71	„ 21,16.

Ammoniumsalz. Mikroskopische quadratische Tafeln. Diese Verbindung hat eine etwas andere Zusammensetzung als die der fixen Alkalien.

$$(NH_4)_4H_2[Be_5(C_2H_2O_3)_8].3\,H_2O$$

Ber.	$(NH_4)_2$ 13,62	BeO 16,41	C 25,11
Gef.	„ 13,62, 13,60	„ 15,97, 15,90	„ 24,91, 25,55.

Lösungen von reiner Glykolsäure nehmen in der Siedehitze große Mengen Berylliumcarbonat auf. Beim Eindampfen erstarrt der gebildete Sirup zu einer glasigen, nicht krystallisierenden Masse. Nach der Analyse enthält die lufttrockene Substanz rund 29 Proc. BeO, 16,4 Proc. Kohlenstoff, entsprechend dem Molekularverhältnisse: $Be : C_2H_2O_3 = 1{,}8 : 1$.

4. Brenzcatechin-beryllate.

1. Normale Verbindungen. Die Brenzcatechinmonoberyllate sind das gewöhnliche Einwirkungsprodukt von Berylliumhydroxyd oder Carbonat auf *stark* alkalische wäßrige Brenzcatechinlösungen in der Siedehitze. Sie krystallisieren aus den konz. Lösungen aus, sind in Wasser unzersetzt löslich und lassen das Berylliumhydroxyd durch überschüssiges Ammoniak nicht ausfallen. Mineralsäuren spalten den Komplex, da nach vorsichtiger Neutralisation mit denselben bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak das Berylliumhydroxyd gefällt wird; bei Zugabe eines Überschusses von Ammoniak geht es jedoch wieder in Lösung.

Ammoniumsalz. Eine stark ammoniakalische Brenzcatechinlösung (5 g Brenzcatechin und ungefähr 30 ccm 10-proc. Ammoniak) wird unter Durchleiten von Stickstoff, um die Oxydation des Brenzcatechins zu verhindern, in der Siedehitze mit Berylliumhydroxyd abgesättigt. Das Filtrat wird wieder unter Durchleiten von Stickstoff fast bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann mit einigen Kubikzentimetern 20-proc. Ammoniaks verrührt. Es erstarrt dann zu einem dicken Brei mikroskopischer Nadeln,

Digitized by Google

die schnell abgesaugt, auf Ton getrocknet, zunächst farblos sind, sich dann aber durch Oxydation des Brenzcatechins erst rot und dann schwarz färben.

$(NH_4)_2[Be(C_6H_4O_2)_2].1H_2O$

Ber.	$(NH_4)_2O$	18,23		BeO	8,98	C	51,58
Gef.	„	18,52,	18,71	„	9,05, 9,25	„	49,9.

Natriumsalz. Darstellung ebenso wie beim Ammoniumsalz unter Anwendung einer Lösung von 1 Mol. Brenzcatechin und 1,5—2 Mol Natriumcarbonat. Es krystallisiert aus mäßig konzentrierter Lösung in langen Nadeln.

$Na_2[Be(C_6H_4O_2)_2].5H_2O$

Ber.	NaO	17,17		BeO	6,95	C	39,8
Gef.	„	17,0,	16,98	„	7,32, 7,14		—

Kaliumsalz. Breite prismatische Nadeln.

$K_2[Be(C_6H_4O_2)_2].2H_2O$

Ber.	K_2O	27,76		BeO	7,40
Gef.	„	27,56,	27,72	„	7,84, 7,59.

Bariumsalz. Fällt aus den Lösungen der Alkalisalze durch doppelte Umsetzung mit Bariumchlorid in achteckigen Platten als schwer löslicher Niederschlag aus.

$Ba[Be(C_6H_4O_2)_2].1,5H_2O$

Ber.	BaO	39,38		BeO	6,45	C	36,97
Gef.	„	39,26,	39,53	„	6,96, 7,07	„	37,07, 37,17.

2. Brenzcatechin-polyberyllate. Diese Verbindungen entstehen, wie oben ausgeführt, aus schwächer alkalischen Lösungen und zwar derart, daß das Alkali zu dem erhitzten Gemische von bekannten Mengen Brenzcatechin mit überschüssigem Berylliumhydroxyd bzw. Berylliumcarbonat allmählich zugesetzt wird. Um die Möglichkeit auszuschließen, daß hier Zufallsprodukte, die etwa mit kolloidem, beigemischtem Berylliumhydroxyd gemischt sind, vorlagen, wurden alle Versuche reproduziert und die erhaltenen Verbindungen teilweise umkrystallisiert.

Sämtliche Salze dieser Reihen enthielten das Beryllium stark komplex gebunden. Bei direktem Zusatz von Ammoniak zu den wäßrigen Lösungen fiel kein Berylliumhydroxyd aus. Wurden die alkalisch reagierenden Lösungen aber bis zur neutralen Reaktion vorsichtig mit Mineralsäuren versetzt und dann mit Ammoniak, so fiel, wie bei der normalen Reihe, das Hydroxyd aus, das zum Unterschied von derselben bei Zugabe eines Überschusses von Ammoniak nicht ganz in Lösung ging,

Digitized by Google

da sich unter diesen Verhältnissen offenbar in der Lösung nur die normale Reihe bildet und das überschüssige Berylliumoxyd ungelöst bleibt.

a) Ammonium-Brenzcatechin-diberyllat. Zu einer Suspension von überschüssigem Berylliumhydroxyd in 8 g Brenzcatechin in 50 ccm Wasser wurde unter Erhitzen auf etwa 80° allmählich 25 ccm $^n/_4$-Ammoniak hinzugesetzt. Die zur Sirupkonsistenz eingedampfte Lösung wurde mit etwas Ammoniak verrieben, wobei feine Nadeln ausfielen. Das Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

$(NH_4)_2[Be_2O(C_6H_4O_2)_2].5H_2O$

Ber.	$(NH_4)_2O$	13,84		BeO	13,34	C	38,27
Gef.	„	13,61,	13,57	„	13,91, 13,93	„	38,53.

b) Ammonium-Brenzcatechin-triberyllate. Zu einem Gemisch einer molekular normalen Brenzcatechinlösung mit überschüssigem Berylliumhydroxyd wurden 0,8 Mol Ammoniak in der Siedehitze zugegeben. Aus der eingedampften Lauge scheiden sich bei Zusatz von konzentriertem Ammoniak Krystallnadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden.

$(NH_4)_4[Be_3(C_6H_4O_2)_5].2H_2O.$

Ber.	$(NH_4)_2O$	15,42		BeO	11,14	C	53,30
Gef.	„	15,69	15,55	„	10,91	„	52,80

Aus einer ebenso zusammengesetzten Lösung wurde, wenn bei der Darstellung nicht gekocht, sondern nur auf 70—80° erhitzt wurde, ein basisches Salz erhalten, dessen Darstellung bei wiederholten Versuchen reproduzierbar war.

$(NH_4)_4[(Be_3O)_3(C_6H_4O_2)_5].13H_2O$

Ber.	$(NH_4)_2O$	10,97		BeO	15,87	C	37,94
Gef.	„	11,01,	10,80	„	15,85, 15,70	„	38,45.

c) Alkali-Brenzcatechin-hexaberyllate. Diese Verbindungen wurden erhalten durch allmählichen Zusatz von Ätzalkali zu den Suspensionen von Berylliumhydroxyd in einer wäßrigen Lösung bekannter Mengen Brenzcatechin und zwar wurden zu etwa 5 Mol Brenzcatechin etwa 4 Mol Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd zugesetzt.

Das Natriumsalz krystallisierte aus der konzentrierten Lauge bei Zugabe geringer Mengen Alkohol in spitzwinkligen Krystallblättchen aus.

$Na_8[Be_6O(C_6H_4O_2)_9].20H_2O$

Ber.	Na_2O	15,80		BeO	9,59	C	41,28
Gef.	„	15,67,	15,69	„	9,49, 9,61	„	41,49, 41,42.

Kaliumsalz. Feine Krystallnadeln mit Alkohol gefällt.

$K_8[Be_6O(C_6H_4O_2)_9].9H_2O$

Ber.	K_2O	25,08		BeO	10,02	C	43,1
Gef.	„	25,07,	24,98	„	9,85, 9,82	„	42,41.

Digitized by Google

5. *Brenzcatechinsulfosäure-beryllate.*

Brenzcatechinsulfosaures Barium nimmt in siedender Lösung große Mengen Berylliumhydroxyd auf. Die eingedampfte Lösung ist nicht zum Krystallisieren zu bringen und ergibt beim Verreiben mit Alkohol ein amorphes Pulver, das leicht in Wasser löslich bleibt. Die Analyse dieses Produktes zeigte, daß es offenbar ein Gemisch verschiedener Verbindungen enthielt. Seine Zusammensetzung entsprach annähernd der Formel

$$Ba[Be_2(C_6H_3O_2.SO_3)_2],$$

doch waren die Analysenergebnisse nicht eindeutig genug, um diese Formel als bewiesen zu betrachten.

Ammoniumsalz. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von brenzcatechinsulfosaurem Ammonium durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Ammoniumcarbonat und Fortsieden des überschüssigen Ammoniumcarbonats hergestellt. Das Salz krystallisierte in kleinen viereckigen Platten.

$$(NH_4)_6[Be_2(C_6H_3O_2.SO_3)_4].8H_2O$$

Ber.	$(NH_4)_2O$	15,19		BeO	7,82		C	27,99
Gef.	„	15,34,	15,17	„	8,01,	8,04	„	27,49, 28,30.

Ebenso wie die bisher beschriebenen Säuren und Polyphenole lösen die alkalischen wäßrigen Lösungen anderer Oxysäuren in der Siedehitze große Mengen Berylliumhydroxyd oder Carbonat auf. So wurden noch eine Reihe von Versuchen mit citronensauren Salzen ausgeführt, in deren Lösungen das Beryllium eindeutig stark komplex gebunden war. Die erhaltenen Produkte waren jedoch glasige, nicht krystallisierende Massen, die offenbar innerkomplexe Beryllate enthielten, deren Untersuchungsergebnisse aber nicht hier angeführt werden sollen.

Während das Berylliumhydroxyd also mit Polyphenolen innerkomplexe Verbindungen bildet — auch Pyrogallol bildet, wie qualitativ untersucht wurde, dem Brenzcatechin entsprechende Verbindungsreihen —, reagiert es nicht mit Polyalkoholen, wie Glycerin, Mannit oder Traubenzucker und verhält sich mithin ihnen gegenüber schwächer komplexbildend, als z. B. Kupferoxyd oder Bleioxyd. Aus den wäßrigen Lösungen von Berylliumsalzen, die solche Polyalkohole enthalten, wird das Berylliumhydroxyd durch Ammoniak quantitativ gefällt.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

Digitized by Google

Über die δ-Amino-α,γ-dioxy-valeriansäure;

von *Wilhelm Traube* und *Walter Fischer*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 16. Oktober 1924.)

In einer kürzlich an anderer Stelle veröffentlichten Abhandlung[1]) wurde die Überführung des aus Malonester und Epichlorhydrin[2]) leicht darstellbaren *Chlor-valerolacton-carbonsäureesters* (I) in die *α,δ-Diamino-γ-oxy-valeriansäure* bzw. das *α,δ-Diamino-γ-valerolacton*, sowie in die *γ-Oxy-pyrrolidin-α-carbonsäure* (*Oxyprolin*) beschrieben. Das letzte Zwischenprodukt für diese Synthese des Oxyprolins war das α-Brom-δ-amino-γ-valero-lacton.

Wir haben jetzt, wiederum vom Chlor-valerolacton-carbonsäureester ausgehend, eine weitere dreifach substituierte Valeriansäure dargestellt, die bisher nicht bekannte *δ-Amino-α,γ-dioxy-valeriansäure*, sowie weiterhin deren Lactam das *β,β'-Dioxy-α-piperidon*.

Aus dem Chlor-valerolacton-carbonester entsteht nach Traube, Johow und Tepohl beim Behandeln mit wäßrigem Ammoniak das *δ-Amino-γ-valerolacton-α-carbonsäureamid* (II), das bei der Einwirkung von Brom das *β-Brom-β'-oxy-α-piperidon-β-carbonsäure-lacton* (III) liefert.[3]) Das Brom dieses letzteren läßt sich nun, wie wir jetzt fanden, leicht durch Hydroxyl austauschen, wobei das *β,β'-Dioxy-α-piperidon-β-carbonsäure-lacton* (IV) entsteht. Erhitzt man dieses mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 120°, so geht es, indem Kohlendioxyd abgespalten wird, in die *δ-Amino-α,γ-dioxy-valeriansäure* (V) über.

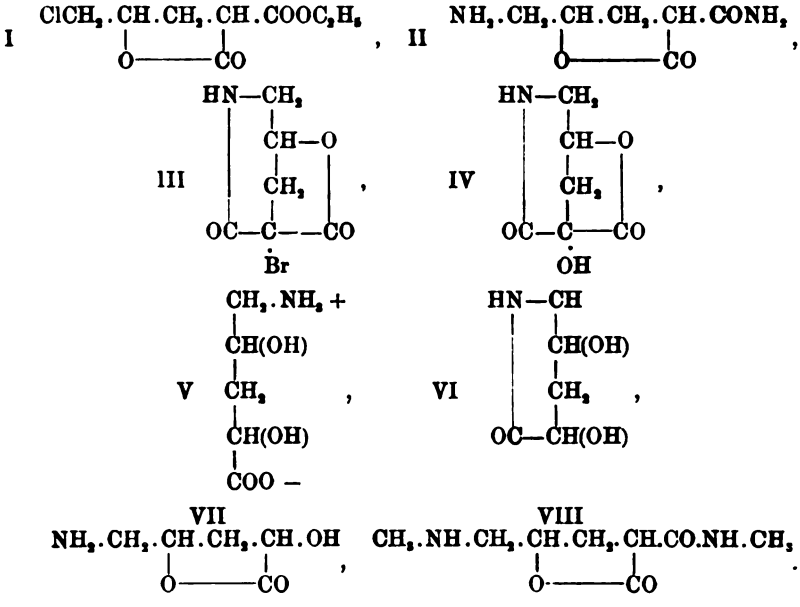
Die krystallisierte Säure, die einen konstanten Schmelzpunkt zeigt, enthält den Analysen zufolge ein halbes Molekül

[1]) W. Traube, R. Johow und W. Tepohl, B. **56**, 1861 (1923).

[2]) W. Traube u. E. Lehmann, B. **34**, 1971 (1901).

[3]) Letztere Verbindung wurde in der früheren Arbeit unter Zugrundelegung einer anderen Nomenklatur als α-Brom-γ-oxy-piperidon-carbonsäurelacton bezeichnet.

Digitized by Google



Krystallwasser. Die Darstellung der *wasserfreien* Säure gelang nicht, da nach Weggang des Krystallwassers die *Entwässerung gleich weiter* geht und zur Bildung des weiter unten erwähnten *Lactams* der Säure, zu dem *β,β'-Dioxy-α-piperidon* (VI) führt.

Die neue Amino-dioxy-säure gibt ein charakteristisches tiefblaues *Kupfersalz*, was bemerkenswert ist. Nach E. Fischer und Zemplén[1]) ist die Eigenschaft, tief gefärbte Kupfersalze zu liefern, auf die *α*- und *β*-Aminosäuren beschränkt; *γ*-, *δ*- und *ε*-Aminosäuren bilden mit Kupferhydroxyd weder blaue Lösungen noch Salze. Die Anwesenheit nur *einer* Hydroxylgruppe stört diese Regel nicht. E. Fischer fügt aber hinzu, daß möglicherweise auch Aminosäuren, die das Amid in *γ*-, *δ*- oder *ε*-Stellung enthalten, die Fähigkeit zur Bildung solcher Salze gewinnen könnten, wenn sie gleichzeitig im Molekül *mehrere* Hydroxylgruppen enthielten. Ein solcher Fall liegt offenbar hier bei der *δ*-Amino-*α,γ*-dioxyvaleriansäure vor. Das Kupfersalz, das zwar nicht krystallisiert, das aber immer von der gleichen Zusammensetzung erhalten wurde, enthält 3 Kupferatome auf 2 Moleküle der Säure.

[1]) B. **42**, 4883 (1909).

Digitized by Google

Die Salze der Amino-dioxy-valeriansäure mit den gebräuchlichen Mineralsäuren wurden nur als Sirupe erhalten; mit *Pikrinsäure* bildet die Säure aber ein gut krystallisierendes Salz. Sie gibt ferner mit *Phosphorwolframsäure* eine aus schön ausgebildeten Oktaedern bestehende Fällung. Bei der Analyse des Pikrates wurden Zahlen erhalten, aus denen sich ergibt, daß die Amino-dioxy-valeriansäure bei dieser Salzbildung gleichzeitig in eine um *1 Molekül Wasser ärmere Verbindung* übergeht. In dieser liegt aber nicht das Lactam der Säure, das schon erwähnte β,β'-Dioxy-α-piperidon vor, denn man erhält bei der Zerlegung des Pikrates *unmittelbar* wieder die Aminodioxysäure zurück, während die Aufspaltung des Piperidons zu dieser Säure erst bei längerem *Erhitzen* mit Mineralsäuren erfolgt. Die Anhydrisierung der Amino-dioxy-valeriansäure bei der Salzbildung verläuft also jedenfalls in der Richtung einer *Lactonbildung.* Die Amino-dioxy-valeriansäure selbst reagiert — als sogenanntes *inneres Salz* — vollkommen *neutral.* Ihr Lacton müßte dagegen, der Formel VII gemäß, die Eigenschaften einer *Base* besitzen und *alkalisch* reagieren. Unter dem Einflusse stärkerer Säuren geht die Säure offenbar in diese um 1 Molekül Wasser ärmere *basische* Form über, die für sich aber nicht beständig ist und sich alsbald wieder in die *Salz*form der Aminosäure zurückverwandelt.

Das schon mehrfach erwähnte *Lactam* der Amino-dioxy-valeriansäure, das β,β'-Dioxy-α-piperidon, erhält man ohne Schwierigkeit durch kurzes Erhitzen der Säure auf 180—190°. Es reagiert, wie die Säure, aus der es entsteht, vollkommen *neutral.* Diese Tatsache, sowie der Umstand, daß es beim Erhitzen mit wäßrigen Mineralsäuren in die Amino-dioxy-säure zurückverwandelt wird, steht mit der obigen Formel gut in Einklang.

Es käme außerdem noch die Möglichkeit in Frage, daß beim Erhitzen der Amino-dioxy-säure die Wasserabspaltung zwischen den *beiden Hydroxylen* stattfindet, unter Entstehung einer Verbindung, die einen Trimethylenoxydring enthalten und die ebenfalls neutral reagieren würde. Uns erscheint ein derartiger Verlauf der Reaktion aber weniger wahrscheinlich.

Wir haben weiterhin durch Einwirkung wäßriger *Methylamin*-Lösung auf den Chlor-valerolacton-carbonester das *δ-Methylamino-γ-valerolacton-α-carbonsäuremethylamid* (VIII) dargestellt und dasselbe in die *δ-Methylamino-α,γ-dioxy-valeriansäure* über-

Digitized by Google

geführt, wobei wir uns im großen und ganzen der gleichen Verfahren bedienen konnten, die wir für die Gewinnung der Aminodioxy-valeriansäure aus dem Chlor-valerolacton-carbonsäureester vorher ausgearbeitet hatten.

Versuchsteil.

β,β'-Dioxy-α-piperidon-β-carbonsäure-lacton (IV).

22 g β-Brom-β'-oxy-α-piperidon-β-carbonsäure-lacton wurden mit einer Lösung von 20 g Kaliumbicarbonat in 100 ccm Wasser bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung erwärmt. Man dampfte darauf die Lösung zur Sirupkonsistenz ein und mischte den erhaltenen Rückstand mit 100 ccm einer 20-proc. *Perchlorsäurelösung* gut durch. Zur möglichst vollständigen Abscheidung des Kaliumperchlorats wurde das Gemisch gekühlt und das Salz dann abgesaugt. Aus dem Filtrat schied sich beim Stehen im Eisschrank innerhalb etwa eines halben Tages das Dioxypiperidon-carbonsäure-lacton in einer Ausbeute von etwa 40 Proc. der berechneten ab. Das Lacton bildet farblose Tafeln oder Prismen, die bei 222—223° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in *kaltem* Wasser nur schwer löslich und wurde für die Analyse durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Die Verbindung ist ferner nur wenig löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löst sich aber sehr leicht in Pyridin.

0,1112 g Subst.: 0,1870 g CO_2, 0,0465 g H_2O. — 0,1323 g Subst.: 10,7 ccm N (19,5°, 741 mm).

$C_6H_7NO_4$	Ber. C 45,84	H 4,49	N 8,92
	Gef. „ 45,86	„ 4,68	„ 9,03.

δ-Amino-α,γ-dioxy-valeriansäure (V).

4 g des obigen Lactons wurden mit 20 ccm 10-proc. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 120° erwärmt, die Schwefelsäure aus der zum Sieden erhitzten Lösung dann durch Zufügen von Bariumcarbonat entfernt und das Filtrat von den schwer löslichen Bariumsalzen mit Tierkohle behandelt. Die von der Kohle getrennte Flüssigkeit lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen dicken Rückstand, der allmählich krystallinisch erstarrte. Durch Alkoholzusatz wird die Krystallabscheidung beschleunigt, durch Einbringen

Digitized by Google

eines Impfkrystalles sofort bewirkt. Die Ausbeute ist annähernd theoretisch. Die Dioxyaminosäure ist in Wasser sehr leicht löslich, wird von den gebräuchlichen organischen Solventien aber nur wenig aufgenommen. Für die Analyse wurde sie aus der wäßrigen, mit Tierkohle entfärbten Lösung durch Alkoholzusatz niedergeschlagen. Man erhielt sie so in Gestalt kleiner bei 183—186° schmelzender Sternchen. Die wäßrige Lösung der Substanz reagiert neutral und zeigt keinerlei Geschmack.

0,1265 g Subst.: 0,1768 g CO_2, 0,0871 g H_2O. — 0,1243 g Subst.: 10,1 ccm N (24°, 764 mm).

$C_5H_{11}NO_4 + {}^1/_2H_2O$	Ber. C 37,95	H 7,65	N 8,86
	Gef. „ 38,12	„ 7,70	„ 9,18.

Pikrat. Löste man 1 Mol Säure in sehr wenig Wasser und fügte zu der Lösung die für 1 Mol berechnete Menge fein gepulverter Pikrinsäure, so erhielt man eine dicke gelbe Flüssigkeit, die zuerst wochenlang keine Krystalle abschied, dann aber zu krystallisieren begann. Durch Einbringen eines Kryställchens des festen Salzes konnte dann später die Lösung der Aminodioxysäure in wäßriger Pikrinsäure rascher zur Krystallisation gebracht werden. Zur Reinigung krystallisiert man das Pikrat aus der fünffachen Menge heißen Wassers um. Daß das Salz nicht die ursprüngliche Aminodioxysäure enthält, sondern ein Lacton derselben, ist oben schon angegeben. Man erhält die Amino-dioxyvaleriansäure aus dem Pikrat zurück, wenn man die wäßrige Lösung dieses letzteren mit Salzsäure versetzt, die Pikrinsäure mit Äther ausschüttelt, die Chlorionen aus der Lösung mit Silbercarbonat ausfällt und die von Chlor und Silber freie Lösung schließlich zur Krystallisation eindampft.

0,1522 g Subst.: 0,2035 g CO_2, 0,0472 g H_2O. — 0,0970 g Subst.: 13,3 ccm N (21°, 762 mm).

$C_5H_9NO_3.C_6H_3(NO_2)_3.OH$	Ber. C 36,65	H 3,36	N 15,56
	Gef. „ 36,46	„ 3,49	„ 15,67.

Der Schmelzpunkt des Pikrats liegt bei 181°.

Kupfersalz. Eine wäßrige Lösung der Amino-dioxy-valeriansäure wurde mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd während einiger Minuten im Sieden erhalten und die vom ungelösten Metallhydroxyd getrennte Flüssigkeit auf einem Uhrglase an der Luft belassen. Im Verlauf einiger Tage war die tiefblaue Lösung zu einem dunkelblauen, von vielen Rissen durchzogenen Glase eingetrocknet. Bringt man die trockne Kupferverbindung wieder in kaltes Wasser, so quillt sie darin, ohne sich erheblich zu lösen. Erst beim Kochen mit Wasser erfolgt klare Auflösung.

0,1426 g Subst.: 0,1030 g CO_2, 0,0690 g H_2O. — 0,2241 g Subst.: 8,7 ccm N (24°, 758 mm). — 0,2159 g Subst.: 9,4 ccm N (24°, 760 mm). — 0,2162 g Subst.: 0,0816 g CuO. — 0,1820 g Subst.: 0,0685 g CuO. — 0,1352 g Subst.: 0,0509 g CuO.

Digitized by Google

$C_{10}H_{16}N_2O_6Cu_2 + 8H_2O$.

Ber. C 19,15	H 5,15	N 4,47		Cu 30,40	
Gef. „ 19,70	„ 5,41	„ 4,35,	4,90	„ 30,15,	30,07, 30,08.

Tribenzoylverbindung. Zu einem in 10—15-proc. Natronlauge gelösten Mol Amino-dioxy-valeriansäure werden in kleinen Anteilen 10 Mole Benzoylchlorid und gleichzeitig so viel Natronlauge zugefügt, daß die Reaktion der Lösung stets *alkalisch* bleibt. Man säuert die Flüssigkeit schließlich an, saugt den entstandenen Niederschlag ab und befreit ihn von Benzoesäure durch mehrfaches Auskochen mit Wasser. Die zurückbleibende halbfeste Masse wird nach dem Erhärten und Trocknen entweder aus der fünffachen Menge Alkohol umkrystallisiert oder mit Aceton aufgenommen und aus dieser Lösung durch Ligroin gefällt. Man erhält sehr feine Nadeln, die in Wasser, Säuren, Äther und Benzol sich kaum lösen, und leichter von Aceton, Alkohol, Eisessig und heißen wäßrigen Alkalien aufgenommen werden. Schmelzp. 150°.

0,2278 g Subst.: 6,4 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{26}H_{23}NO_7$ Ber. N 3,04 Gef. N 3,17.

Monobenzoylverbindung. Man verfährt wie bei der Darstellung der Tribenzoylverbindung, verwendet aber nur 1 Mol Säurechlorid. Die von etwas entstandener Benzoesäure und nebenbei gebildeter Tribenzoylverbindung getrennte salzsaure Lösung des Reaktionsproduktes wird zur Trockne gebracht und dem viel Kochsalz enthaltenden Rückstand die Monobenzoylverbindung durch Alkohol entzogen. Sie verbleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als ein in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslicher Sirup.

0,2005 g Subst.: 10,3 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{12}H_{15}NO_5$ Ber. N 5,54 Gef. N 5,79.

Das *Phenylharnstoffderivat* der Amino-dioxy-valeriansäure, in üblicher Weise aus der wäßrig-alkalischen Lösung der Säure und Phenylisocyanat bereitet, ist ebenfalls ein Sirup, der sich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und in Laugen löst, in Äther und Benzol aber fast unlöslich ist.

0,1218 g Subst.: 0,2421 g CO_2, 0,0679 g H_2O. — 0,1246 g Subst.: 11,4 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_5$	Ber. C 53,70	H 6,01	N 10,45
	Gef. „ 54,21	„ 6,24	„ 10,36.

β,β'-Dioxy-α-piperidon (VI).

1 g Amino-dioxy-valeriansäure wird trocken 20 Minuten lang auf 185° erhitzt, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und die Lösung, nach dem Entfärben durch Tierkohle, zum Sirup eingedampft, welch letzterer allmählich krystallinisch erstarrt. Man preßt die Krystalle auf Ton ab, kocht sie dreimal mit je 100 ccm Alkohol aus und dampft die vereinigten Auszüge zur Krystallisation ein. Man gewinnt so das Dioxypiperidon —

Digitized by Google

noch nicht ganz rein — in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. der Theorie. Für die Analyse wurde die Verbindung auf folgende Weise gereinigt: Das Rohprodukt wurde fünfmal mit je 30 ccm Essigester ausgekocht und die erhaltene Lösung eingeengt, bis Trübung eintrat. Beim starken Abkühlen schied sich das Dioxypiperidon in vielfach verwachsenen farblosen Prismen aus, die bei 118—119° schmelzen.

0,0875 g Subst.: 0,1454 g CO_2, 0,0538 g H_2O. — 0,0862 g Subst.: 8,1 ccm N (23°, 762 mm).

$C_5H_9NO_4$	Ber. C 45,79	H 6,91	N 10,67
	Gef. „ 45,32	„ 6,88	„ 10,69.

Die Krystalle der Verbindung lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Pyridin, weniger in Aceton und Essigester. Die wäßrige Lösung zeigt kühlenden und ausgesprochen *süßen* Geschmack. Wurde die Verbindung mit 15-proc. Schwefelsäure 3 Stunden lang auf 140° erhitzt und die Schwefelsäure dann quantitativ aus der Lösung mit Hilfe von Bariumcarbonat entfernt, so erhielt man beim Eindampfen der wäßrigen Lösung nicht mehr das Piperidon, sondern die Amino-dioxy-valeriansäure.

δ-Methylamino-γ-valerolacton-α-carbonsäure-methylamid (VIII).

Man läßt 50 g Chlor-valerolacton-carbonsäureester allmählich in die 3—4 fache Menge stark gekühlter und ständig in Bewegung gehaltener wäßriger, etwa 30-proc. *Methylaminlösung* eintropfen und beläßt die entstandene Lösung etwa 2 Tage im Eisschrank. Man dampft sie darauf im guten Vakuum ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fügt zu der Lösung die dem Chlor des angewandten Esters äquivalente Menge *Silbercarbonat*. — Das Filtrat vom entstandenen Chlorsilber wird, wiederum im Vakuum, vorsichtig eingedampft und der Rückstand ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht. Die Abscheidung von Krystallen tritt meist erst nach Tagen ein und schreitet nur langsam fort. Mitunter sind Wochen bis zur vollständigen Krystallisation des Sirups erforderlich. Die Krystalle werden schließlich auf Ton *scharf* getrocknet und dann aus der doppelten Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert. Man erhielt das Methylamid in einer Ausbeute von etwa 60 Proc. der berechneten in Blättchen vom Schmelzp. 155°, die äußerst

Digitized by Google

leicht in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol sind. Weniger lösen sie sich in Pyridin, fast gar nicht in Aceton und Äther.

0,1310 g Subst.: 0,2497 g CO_2, 0,0904 g H_2O. — 0,0965 g Subst: 12,6 ccm N (20°, 771 mm).

$C_8H_{14}N_2O_3$	Ber. C 51,58	H 7,59	N 15,05
	Gef. „ 51,98	„ 7,72	„ 15,17.

Die Einwirkung des wäßrigen Methylamins auf den Chlorvalerolactoncarbonester ist sehr viel *energischer* als diejenige des wäßrigen Ammoniaks. Bringt man das Methylamin ohne die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln mit dem Ester zusammen, was bei der Einwirkung des wäßrigen Ammoniaks ohne weiteres zulässig ist, so erhält man bei der Verarbeitung nach der obigen Vorschrift entweder *gar kein* Methylamid oder *minimale* Ausbeuten an demselben. Bei ungemilderter Einwirkung des Amins auf den Ester erfolgt offenbar Verseifung des Methylamids zum nicht krystallisierenden Methylaminsalz der zugehörigen Säure.

N-Methyl-β-brom-β'-oxy-α-piperidon-β-carbonsäure-lacton.

Eine gewogene Menge des eben beschriebenen Methylamids wird in der doppelten Menge Wasser gelöst und zu der Lösung die für 1 Mol berechnete Menge Brom gefügt. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit beinahe entfärbt ist, dampft letztere ein und bringt den verbleibenden Rückstand zunächst zur Bindung des Bromwasserstoffs in einen, mit einem alkalischen Trockenmittel beschickten Exsiccator und stellt ihn schließlich in einer flachen Schale an die Luft zur Krystallisation hin. Auch dieser Sirup krystallisiert nur langsam. Ist man einmal im Besitz von Krystallen, so kann man durch Impfen die Krystallabscheidung natürlich beschleunigen. Die schließlich gewonnenen Krystalle werden abgepreßt und aus der 20fachen Menge *gewöhnlichen* Alkohols umkrystallisiert. Man erhält die bromierte Verbindung so in Gestalt schöner, bei 193° schmelzender Nadeln, die leicht löslich in Pyridin und Essigester, weniger löslich in Alkohol, kaltem Wasser, Aceton und kaum löslich in Äther und Benzol sind. Die Verbindung ist ein N-Methylderivat des in der Einleitung erwähnten, der Formel III entsprechenden Bromkörpers. Die Ausbeuten sind schwankend, da neben der Verbindung wechselnde Mengen eines *zweiten bromhaltigen Körpers* sich bilden, der aus dem im vorigen Abschnitt beschriebenen *Methylamid* (VIII) einfach durch Substitution des α-ständigen Wasserstoffatoms durch Brom entstanden ist. Aus dieser letzteren Verbindung — offenbar

Digitized by Google

dem *primären* Produkt der Bromierung des Methylamids — bildet sich das obige Methyl-brom-oxy-piperidon-carbonsäurelacton erst unter *Abspaltung der amidartig gebundenen Methylaminogruppe* und *Lactamringschließung*. Das bromierte Methylamid gewinnt man in Gestalt seines Bromhydrats durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen, die man beim Umkrystallisieren des *obigen* noch unreinen *bromhaltigen Piperidons* aus Alkohol erhält. Das auf Ton getrocknete Bromhydrat wird zur Reinigung in der $1^1/_2$ fachen Menge Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz der 30—50 fachen Alkoholmenge gefällt. Die feinen, glänzenden Nädelchen des Salzes schmelzen bei 171° unter Zersetzung.

I. 0,1613 g Subst.: 0,2117 g CO_2, 0,0522 g H_2O. — 0,1922 g Subst.: 10,3 ccm N (18°, 789 mm). — 0,1500 g Subst.: 0,1199 g AgBr.

$C_7H_9BrNO_3$	Ber. C 35,90	H 3,45	N 5,99	Br 34,16
	Gef. „ 35,80	„ 3,62	„ 6,09	„ 34,02.

II. 0,1495 g Subst.: 0,1519 g CO_2, 0,0563 g H_2O. — 0,2035 g Subst.: 14,8 ccm N (24°, 760 mm). — 0,1431 g Subst.: 0,1555 g AgBr (Gesamt-Br-Best.). — 0,2068 g Subst.: 5,93 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung (Best. des jonogen gebundenen Br).

$C_8H_{12}BrNO_3.HBr$

Ber. C 27,71	H 4,21	N 8,17	Br 46,24	jonog. geb. Br 22,92
Gef. „ 27,75	„ 4,08	„ 8,10	„ 46,20	„ „ „ 23,10.

N-Methyl-β-β'-dioxy-α-piperidon-β-carbonsäure-lacton.

1 Mol des obigen Methyl-brom-oxy-piperidon-carbonsäurelactons wird mit der für 2 Mole berechneten Menge Kaliumbicarbonat in verdünnter wäßriger Lösung bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung gekocht, die Lösung dann konzentriert und durch Zusatz der berechneten Menge Perchlorsäure das Kalium zum größten Teile als Perchlorat gefällt. Das Filtrat von letzterem wird eingedampft und der Rückstand in einen mit Kali beschickten Exsiccator gebracht. Die sich alsbald ausscheidenden großen farblosen Krystalle des Methyldioxy-piperidon-carbonsäurelactons werden nach dem Trocknen zur Trennung vom beigemengten Kaliumperchlorat mit siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten des letzteren scheidet sich die neue Verbindung in sternförmig vereinigten Prismen vom Schmelzp. 155° aus, die sehr leicht löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in Aceton und kaltem Alkohol sind.

Digitized by Google

0,1380 g Subst.: 0,2493 g CO_2, 0,0667 g H_2O. — 0,1236 g Subst.: 9,3 ccm N (25°, 756 mm).

$C_7H_9NO_4$	Ber. C 49,10	H 5,30	N 8,20
	Gef. „ 49,27	„ 5,41	„ 8,38.

δ-Methylamino-α,γ-dioxy-valeriansäure.

Zur Umwandlung des eben beschriebenen Piperidonabkömmlings in die Methylamino-dioxy-valeriansäure verfährt man in derselben Weise, wie oben für die Gewinnung der einfachen Verbindung angegeben ist. Die N-methylierte Säure, deren Schmelzpunkt bei 190—193° liegt, gleicht in ihren Löslichkeitsverhältnissen durchaus der nicht methylierten Säure und bildet wie diese ein dunkelblaues glasiges Kupfersalz.

0,1040 g Subst.: 0,1671 g CO_2, 0,0755 g H_2O. — 0,1076 g Subst.: 8,0 ccm N (24°, 766 mm).

$C_6H_{11}NO_4$	Ber. C 44,14	H 8,04	N 8,59
	Gef. „ 43,82	„ 8,12	„ 8,48.

Der Analyse zufolge enthalten die Krystalle der Verbindung zum Unterschiede von denjenigen der nicht methylierten Säure *kein Krystallwasser*.

Man kann auch das oben beschriebene Bromhydrat des Methylaminobrom-valerolacton-carbonsäure methylamids in die Methylamino-dioxy-valeriansäure überführen. Man erwärmt hierfür 1 Mol des Salzes mit 3 Molen wäßriger Kaliumbicarbonatlösung bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung, fällt das Kalium durch die berechnete Menge Perchlorsäure aus und dampft das Filtrat vom Kaliumperchlorat ein. Nimmt man dann den Rückstand mit Alkohol auf und versetzt die erhaltene Lösung mit Äther, so scheiden sich Krystalle des Bromhydrats des *δ-Methylamino-α-oxy-γ-valerolacton-α-carbonsäure-methylamids* aus. Man fällt nunmehr aus der wäßrigen Lösung dieses letzteren Salzes die Bromionen mit Hilfe von Silbercarbonat aus, kocht darauf mit Baryt bis zur Abspaltung der amidartig gebundenen Methylaminogruppe und fällt den Baryt aus der siedend heißen Lösung durch *überschüssige* Schwefelsäure, wobei gleichzeitig Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Molekül des primär entstandenen *Malonsäure*derivats erfolgt. Entfernt man schließlich die Schwefelsäure aus der Lösung durch Bariumcarbonat, so liefert das Filtrat von den Bariumsalzen beim Eindampfen die Methylamino-dioxy-valeriansäure.

Digitized by Google

Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Hydrierung durch Platin;

von *Max Bodenstein.*

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 20. Oktober 1924.)

Vor reichlich 20 Jahren habe ich eine Untersuchung mitgeteilt[1]), in der die Geschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an Platin gemessen wurde. Bei genügender Sauberkeit des letzteren war sie an Flächen von massivem Platin so groß, daß die Verfolgung bei Zimmertemperatur eben noch möglich war. Die Beobachtungen führten zu dem Ergebnis, daß der Vorgang, der die Geschwindigkeit des ganzen Prozesses bestimmt, die Diffusion ist, welche den Sauerstoff — unter besonderen Umständen den Wasserstoff — durch die auf dem Platin liegende Haut von flüssigem Wasser oder bei geeigneter Anordnung der Versuche durch die auf ihm adsorbierte Haut von Wasserdampf hindurchführt. Der am Platin ankommende Sauerstoff findet dort einen natürlich auf dem gleichen Wege dahin gelangten Überschuß von Wasserstoff vor und reagiert praktisch momentan mit diesem. Die Diffusion erfolgt daher von der Konzentration des Sauerstoffs, die in der dem Gasraum zugekehrten Grenzfläche der Wasserhaut herrscht, zur Konzentration Null, und da die erstere dem Druck des Sauerstoffs im Gase proportional ist, so erfolgt seine Diffusion und damit der Gesamtvorgang mit einer Geschwindigkeit, die eben diesem Sauerstoffdruck proportional ist.

Der Grund, warum der Sauerstoff im allgemeinen der maßgebende Faktor ist, liegt in folgendem: natürlich müssen beide Gase diffundieren; der beweglichere Wasserstoff tut dies schneller, daher ist er immer am Platin vorrätig, und die Geschwindigkeit der Nachlieferung des Sauerstoffs bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs. Das wird anders, wenn der Sauerstoff in großem Überschuß vorhanden ist. Dann ist die treibende Kraft der Diffusion, seine Konzentration in der

[1]) Ph. Ch. 46, 725 (1903).

Digitized by Google

äußeren Grenzfläche der Wasserhaut sehr groß, seine Diffusionsgeschwindigkeit kann die des Wasserstoffs überwiegen, und nun findet der langsamer andringende Wasserstoff am Platin einen Sauerstoffüberschuß, *seine* Konzentration dort wird Null und *sein* Konzentrationsgefälle, *sein* Druck im Gasraum bestimmt die Geschwindigkeit von Diffusion und Gesamtvorgang.

Diese Vorstellung machte meine damaligen Beobachtungen in jeder Hinsicht verständlich, allenfalls mit der kleinen Einschränkung, daß insbesondere bei sehr lebhafter Nachlieferung die Verbrennungsgeschwindigkeit am Platin nur *nahezu* unendlich groß war gegenüber der der Diffusion und deswegen Diffusionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs ein wenig der berechneten gegenüber zurückblieb, eine Modifikation, die natürlich durchaus in den Rahmen des Ganzen paßt.

Diese Schlüsse über die Art der Gasbeladung des Platins konnten damals nur aus den Beobachtungen der Geschwindigkeit des Verschwindens des Knallgases gezogen werden. Nun hat vor einiger Zeit K. A. Hofmann[1]) die Messung der Katalyse von Knallgasgemisch an seinen Kontakten von Platin, Palladium und Iridium verbunden mit einer Ermittlung des Potentials, welche diese Kontakte gegen eine Normalwasserstoffelektrode zeigten. Da hierin ein ausgezeichnetes Mittel liegt, um die oben besprochene Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung auf dem Platin zu erkennen, haben wir versucht, durch einige Messungen festzustellen, bei welchem Verhältnis $H_2 : O_2$ aus der wasserstoffbeladenen Elektrode eine sauerstoffbeladene wird.[2])

Zur Ausführung der Messungen wurde ein Gasstrom erzeugt aus einer Zelle (Alkali mit Nickelelektroden), die Knallgas lieferte, und einer zweiten, bei der nur der Sauerstoff benutzt wurde. Durch Änderung der beiden Stromstärken wurde die Gaszusammensetzung variiert, und diese Gase bespülten nun ein Netz von blankem Platin in 2n-Schwefelsäure, dessen Potential gegen ein ebenfalls in 2n-Schwefelsäure stehendes platiniertes Platinblech gemessen wurde. Natürlich

[1]) B. 55, 573 (1922) und frühere Abhandlungen.

[2]) Die Messungen hat Herr Dr. Buchholz freundlichst ausgeführt, wofür ich ihm auch hier herzlich danke.

Digitized by Google

wurde das zu untersuchende Drahtnetz vorher sorglich mit Chromsäure gereinigt und während der Versuche soweit irgend möglich vor Verunreinigungen bewahrt.

Die Veränderungen der Gaszusammensetzung wurden immer vorgenommen, nachdem das vorherige Gemisch $1^1/_2$ Stunden geströmt hatte. Innerhalb weniger Minuten war der Potentialwert eingestellt, nur wenn seine Abweichung gegen den früheren erheblich war, brauchte die Einstellung länger und war meist in jenen $1^1/_2$ Stunden noch nicht vollendet. Im folgenden sind die Ergebnisse der Messungen wiedergegeben, zunächst eine orientierende Reihe, dann drei Reihen, bei denen die kritische Gaszusammensetzung genauer ermittelt wurde. Die beiden angegebenen Werte der Spannungen sind die Grenzen, innerhalb deren diese im Laufe der Beobachtungszeit zunahm.

Gas:	$2H_2 + O_2$	$2H_2 + 2O_2$	$2H_2 + 3O_2$	$2H_2 + 4O_2$
Spannung:	0,03—0,04	0,05—0,07	0,08—0,12	0,53—0,93 Volt.

Danach tritt in der Tat ein plötzlicher Sprung auf, und zwar zwischen den beiden letzten Gasen; daher wurde dies Intervall weiter verfolgt.

Gas	Reihe I	Reihe II	Reihe III
$2H_2 + 3O_2$	0,078—0,096	0,077—0,097	0,060—0,087
$2H_2 + 3{,}3\,O_2$	0,090—0,104	0,103—0,100	0,091—0,094
$2H_2 + 3{,}4\,O_2$	0,112—0,110	0,101—0,123	0,094—0,416
$2H_2 + 3{,}6\,O_2$	0,113—0,442	0,118—0,127	0,468—0,774
$2H_2 + 3{,}8\,O_2$	0,579—0,724	0,129—0,525	—

Der Sprung in der Spannung liegt also bei 3,6, 3,8 bzw. $3{,}4\,O_2$ auf $2H_2$. Ganz rein ist die Wasserstoffbeladung auch unterhalb dieses Verhältnisses nicht, ganz rein ist die Sauerstoffbeladung (die 1,05 Volt liefern müßte) auch darüber nicht — völlig konform der Vorstellung, daß die Verbrennung eben nicht unendlich schnell ist, und daß das reichlicher vorhandene Gas eben nicht mit seiner vollen, dem Außendruck entsprechenden Konzentration am Platin vorhanden ist.

Aber nicht nur die Tatsache dieses Umkehrpunktes, sondern auch seine Lage entspricht der benutzten Theorie. Oberhalb des Punktes ist Sauerstoff, unterhalb Wasserstoff das Gas, das schneller diffundiert, und daher am Platin fast allein vorhanden ist. Nun ist die Geschwindigkeit der Diffusion gegeben

Digitized by Google

durch den Diffusionskoeffizienten multipliziert mit der treibenden Kraft, der Konzentrationsdifferenz zwischen der Außenseite der dem Platin adhärierenden Schicht der Schwefelsäure und deren Innenseite, die dem Platin anliegt — abgesehen natürlich von den für beide Gase gleichen Größen, Querschnitt und Länge des Diffusionsweges.

Die Diffusionskonstanten verhalten sich sehr nahe umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus dem Molekulargewicht

$$D_{H_2} : D_{O_2} = \sqrt{32} : \sqrt{2} = 4 : 1 .$$

Die Konzentrationen sind proportional dem Produkt der Löslichkeit mit dem Partialdruck, für H_2: 1,93 × 2, für O_2: 2,84 × 3,6, wenn wir $2H_2 + 3{,}6\ O_2$ als mittleren Wert der kritischen Gaszusammensetzung nehmen und die Löslichkeiten nach Bunsens Messungen. Dann verhalten sich die pro Zeiteinheit zugeführten Mengen:

$$H_2 : O_2 = 4 \times 1{,}93 \times 2 : 1 \times 2{,}84 \times 3{,}6 = 1{,}6 : 1 .$$

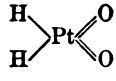
Damit äquivalente Mengen beider Gase herangeführt werden, müßte das Verhältnis 2:1 sein. Die Übereinstimmung ist keine vollkommene, aber eine mäßige Änderung im Verhältnis der Diffusionskoeffizienten, die ja nur einer Regel nach umgekehrt proportional $\sqrt{M}$ sind, der Löslichkeiten, die für Wasser gemessen sind und die für 2n-Schwefelsäure schon etwas anders sein könnten, unserer kritischen Gaszusammensetzung, die ja auch nicht ganz präzis bestimmbar zu sein scheint — durchaus mögliche Fehler der verwendeten Zahlenwerte, würde die Übereinstimmung vollkommen machen.

So bestätigen diese Messungen die 1903 gegebene Deutung der Knallgaskatalyse am Platin, und ich möchte darauf hinweisen, daß sie im Verein mit jenen von Bedeutung sind nicht nur für die Theorie der Katalyse des Knallgases, sondern auch für die der unzähligen Hydrierungen, mindestens für die, bei denen Platin als Überträger dient. Ganz gewiß möchte ich damit nun nicht einen vollen Parallelismus zwischen Hydrierung und Knallgaskatalyse postulieren: wenn die Hydrierung des Sauerstoffs am Platin äußerst schnell sich vollzieht und daher seine Diffusion die Geschwindigkeit des Prozesses bestimmt, so *kann* das natürlich bei der Zimtsäure ganz anders sein, es kann hier sehr wohl die relativ geschwind heran-

Digitized by Google

diffundierende Zimtsäure langsam mit dem vom Platin aktivierten Wasserstoff reagieren, so daß die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung die des Gesamtvorgangs beherrscht.

Aber eine in der Literatur der Hydrierung in den letzten Jahren diskutierte Frage scheint mir schon auf Grund meiner alten Arbeit beantwortbar zu sein. Es ist oft beobachtet worden — schon von Faraday und seitdem immer wieder — daß das Platin besonders wirksam ist, gegen Knallgas und bei der Hydrierung organischer Stoffe, wenn es mit Sauerstoff vorbehandelt wurde, mit anodischer Polarisation, mit Chromsäure, mit gasförmigem Sauerstoff. Das ist früher so verstanden worden, daß diese Behandlung das Platin reinigt von den „Giften", welche die Katalyse verhindern. In neuerer Zeit aber haben Willstätter und Waldschmidt-Leitz[1]) mit aller Bestimmtheit die Auffassung entwickelt, daß eine Sauerstoffbeladung während des ganzen Prozesses nötig ist, und daß die beste Deutung der Beobachtungen die sei, daß ein Platinoxyd, nicht ein beständiges, sondern ein Platinsuperoxyd der Katalysator sei, der nun Wasserstoff zu einem Hydrid



binde, wobei die Sauerstoffseite mit Wasser oder Essigsäure Hydrate oder Acetate bilden kann, und wobei das Oxyd ganz langsam während des Hydrierungsprozesses abgebaut wird mit dem Erfolg, daß das nunmehr metallische Platin seine Fähigkeit, Wasserstoff anzulagern und zu aktivieren, verloren hat. Gegen diese Auffassung sind von verschiedenen Seiten erhebliche Gründe vorgebracht worden[2]), und ich meine, schon meine alten Messungen am Knallgas entziehen ihnen den Boden: Wasserstoff und Sauerstoff sind am Platin nicht miteinander verträglich, sie bilden mit größter Geschwindigkeit Wasser[3]),

[1]) B. 54, 113 (1921). [2]) Z. B. Skita, B. 55, 139 (1922).

[3]) Im Innern des Metalls kann trotzdem sehr wohl gelöster Wasserstoff und gelöster Sauerstoff oder auch Hydrid und Oxyd gleichzeitig vorhanden sein. Nicht in unmittelbarer Nachbarschaft, wo sie zweifellos auch momentan reagieren würden, wohl aber in gewisser Entfernung voneinander, von wo sie nur mit erheblicher Langsamkeit zueinander diffundieren können. So ist die Tatsache eines sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff enthaltenden Platinmohrs durchaus verträglich mit dem Obigen.

Digitized by Google

vorausgesetzt nur, daß das Platin nicht mit einer Haut überzogen, nicht vergiftet ist. Wenn aber schon der freie Sauerstoff, der als solcher ohne Katalysator erst bei etwa 800° mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden kann, wenn schon dieser momentan mit der Wasserstoffbeladung des Platins reagiert, dann ist es ganz außerordentlich unwahrscheinlich, daß zum Superoxyd gebundener es nicht tun sollte.

So glaube ich, daß die Annahme von Willstätter und Waldschmidt-Leitz von der Superoxydnatur des Platinkatalysators nicht haltbar ist. Ich glaube aber auch, es ist ganz unnötig, und es ist nicht zweckmäßig, daß man überhaupt eine schnelle Folge von Oxydations- und Reduktionsvorgängen für die Hydrierungskatalyse verantwortlich macht.

Das wäre ja an sich mit der geschwinden Knallgasvereinigung verträglich, und aus den Beobachtungen über die Hydrierungen wüßte ich keine zu nennen, die dieser Vorstellung strikte zuwider liefe. Aber bei der Katalyse der Kontaktschwefelsäure gibt es eine, die sie mindestens sehr unwahrscheinlich macht: das Gesetz der Katalyse, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Konzentrationen von Sauerstoff, von Schwefeldioxyd und von Schwefeltrioxyd (das hemmend wirkt) ist völlig dasselbe, gleichgültig, ob als Katalysator Platin oder Arsensäure oder Vanadinpentoxyd verwendet werden.[1]) Ganz ausgeschlossen ist es natürlich nicht, aber doch äußerst unwahrscheinlich, daß bei so verschiedenen Stoffen ganz gleiche Oxydations- und Reduktionsvorgänge eintreten sollten.

Ich glaube, wir können aus unseren heutigen Kenntnissen vom Krystallbau eine Theorie ableiten, die für alle heterogenen Katalysen paßt. Zunächst sei dabei betont, daß wir hier ganz und gar nicht in die Tiefe gehen dürfen. Wir müssen an der Oberfläche bleiben — ganz im Gegensatz zu dem, was sonst in der Wissenschaft not tut. Ob der Wasserstoff im Innern des Palladiums als Atom, als Molekel oder als chemisch definiertes Hydrid gelöst ist, ist für die Katalyse völlig gleichgültig, sie spielt sich so schnell ab, daß jedes Eindringen in die Masse des Katalysators dabei ausgeschlossen ist.

---

[1]) Bodenstein u. Fink, Ph. Ch. **60**, 46 (1907).

Digitized by Google

Nun ist die Oberfläche aller krystallisierten Stoffe „ungesättigt". Ein Atom oder eine Atomgruppe im Innern ist von allen Seiten gleichmäßig von anderen umgeben, ihre Valenzen sind nach allen Seiten gleichmäßig abgesättigt. Bei denen in der Oberfläche ist das anders, und von ihnen aus gehen Kraftfelder in den Raum hinaus, die imstande sind, fremde Molekeln zu binden, zu adsorbieren. Aber bei dieser Bindung erleiden diese nun auch wieder eine Deformation, bilden sie doch gewissermaßen nun die Grenzbausteine des massiven Katalysators, von denen hinaus neue der Sättigung harrende Kraftfelder gegen den Gasraum gerichtet sind.

So ist jede adsorbierte Gasmolekel nicht das stabile gesättigte Gebilde, das wir vom Gasraum her kennen, sie ist deformiert und damit reaktionsfähiger. Das wird sich naturgemäß bei den verschiedenen Kombinationen von Katalysator und Substrat verschieden stark äußern. Für die ungeheure Aktivierung des Wasserstoffs am Platin liegt es nahe, den Gedanken weiter auszuspinnen, dahin, daß vielleicht gar die Wasserstoffmolekel aufgespalten wird in Atome, deren Elektron zwischen den leichtbeweglichen Elektronen des Metalls untertaucht, während der Kern auf der Oberfläche haftet und mit jeder Molekel reagiert, die ihn — und dann natürlich auch wieder das zugehörige Elektron — aufzunehmen vermag. Doch ist eine solche Spezifizierung der Vorstellungen, so reizvoll sie sein mag — auch im Zusammenhang mit den Erscheinungen bei der Diffusion des Wasserstoffs durch gewisse Metalle[1]) — zur Zeit wohl noch unangebracht, jedenfalls dem allgemeinen Problem der heterogenen Katalyse gegenüber unnötig: es genügt zu ihrer Deutung vollkommen die Beachtung der Tatsache, daß eine adsorbierte Molekel notwendigerweise deformiert sein muß und dann nicht im normalen reaktionsträgen Zustande sich befindet.

Im Rahmen dieser Auffassung hat nun auch ganz ungezwungen die Tatsache Platz, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit mit der Zeit der Wasserstoffbeladung allmählich zurückgeht — vorausgesetzt natürlich, daß die Erscheinung wirklich, wie es ja heute den Anschein hat, nicht nur auf Verunreinigung, auf Vergiftung des Katalysators beruht.

[1]) Bodenstein, Z. El. Ch. 28, 517 (1922).

Digitized by Google

K. A. Hofmann[1]) deutet diesen Vorgang des „Alterns" des Kontakts dahin, daß sich allmählich Hydride bilden, die einen Teil der Metallfläche unwirksam machen. Nach obigem braucht man nicht so weit zu gehen, daß man diese Teile ganz unwirksam werden läßt: die Metallteile, in welche Wasserstoff eingedrungen ist, sei es mit, sei es ohne Bildung eines chemisch definierten Hydrids, werden sicherlich nicht die gleichen Kraftfelder in den Raum strecken, wie das reine Metall, sie werden die adsorbierten Molekeln weniger deformieren oder sie werden weniger adsorbieren — Möglichkeiten genug, um die geringere Wirksamkeit des „gealterten" Kontakts zu verstehen. Die Wiederherstellung der guten Wirksamkeit des Katalysators durch eine, auch notwendigerweise längere Sauerstoffbehandlung ist dann ebenfalls leicht verständlich; diese verbrennt den ins Metall eingedrungenen und nun natürlich allmählich wieder heraustretenden Wasserstoff.

Es mag erlaubt sein, im Zusammenhang mit diesen, durch unsere heutigen Kenntnisse vom Bau von Krystallen und Molekeln sehr nahe gelegten Anschauungen hinzuweisen auf einen 1906 gehaltenen Vortrag von Raschig[2]) „Gedanken über Katalyse". Danach war Katalyse definiert als „Formänderung der Molekeln". Der Vortrag hat bei den Physikochemikern lebhaften Widerspruch geweckt[3]) und mit Recht, denn die experimentell nicht zu erfassende Formänderung der Moleküle taugt wirklich nicht zur Grundlage einer Begriffsbestimmung, die doch in erster Linie leicht erkennbare Charakteristika braucht. Aber so wenig diese Formänderung als Definition, als äußeres Merkmal der Katalyse brauchbar ist, so wahrscheinlich dürfen wir heute die Ursache zahlreicher Katalysen, d. h. zahlreicher Beschleunigungen chemischer Reaktionen durch den an sich unbeteiligten Katalysator in einer Formänderung der reagierenden Molekeln suchen, für deren Vorhandensein wir eben heute Indizien haben, die wir 1906 gar nicht ahnen konnten.

Ich fasse meine Ausführungen kurz zusammen:

In einer 1903 veröffentlichten Arbeit hatte ich gezeigt, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff am Platin

[1]) B. **56**, 1165 (1923).
[2]) Z. Ang. **19**, 1748 (1906).
[3]) Z. B. Bredig, Z. Ang. **19**, 1985 (1906).

Digitized by Google

sich schon bei Zimmertemperatur unmeßbar schnell vollzieht, daß daher die zu beobachtende Geschwindigkeit des Vorganges bedingt wird durch das Tempo, in welchem Sauerstoff durch die dem Platin aufliegende Wasserschicht zum Metall hin diffundiert, und zwar der Sauerstoff, weil der beweglichere Wasserstoff schneller diffundiert und daher am Platin im Überschuß vorrätig ist. Diese Stellung von Wasserstoff und Sauerstoff kehrt sich bei starkem Überschuß von Sauerstoff im Knallgas um.

Es wird nun jetzt gezeigt, daß dieser Wechsel zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffbeladung sich durch eine plötzliche Änderung des Potentials zwischen dem katalysierenden Platin und einer Wasserstoffelektrode bemerkbar macht, und zwar bei einem Verhältnis $H_2 : O_2 = 2 : 3{,}6$, und daß die Stelle dieses Potentialsprungs in befriedigendem Einklang steht mit dem, was nach Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Gase zu erwarten ist.

Damit sind die aus meinen alten Untersuchungen gezogenen Schlüsse bestätigt: Wasserstoff und Sauerstoff sind am Platin unverträglich, sie bilden äußerst geschwind Wasser. Es ist deswegen ganz unwahrscheinlich, daß ein Platinsuperoxyd der Katalysator der Hydrierungsreaktionen sein kann, das, wie Willstätter und Waldschmidt-Leitz annehmen, abwechselnd Wasserstoff addiert und abgibt und so die Übertragung bewirkt. Die Reaktionsbeschleunigung bei der Hydrierung — wie allgemein bei jeder heterogenen Katalyse — läßt sich nach unseren heutigen Kenntnissen vom Bau der Krystalle und der Molekeln darauf zurückführen, daß die an der Oberfläche des festen Körpers adsorbierten Molekeln infolge der von dieser Oberfläche ausgehenden Kraftfelder deformiert werden, daß sie also nicht mehr die reaktionsträgen normalen Gebilde darstellen, wie im Gasraum. Mit dieser Auffassung ist auch die Tatsache verträglich, die hauptsächlich zu der Annahme des Platinsuperoxyds geführt hatte, daß durch lange Behandlung mit Wasserstoff der Katalysator an Wirksamkeit einbüßt, die durch Sauerstoff dann regeneriert werden kann.

Digitized by Google

Die Sulfate des vierwertigen Urans;

von *R. J. Meyer* und *H. Nachod.*

Mit 1 Figur im Text.

(Eingelaufen am 23. Oktober 1924.)

Die Sulfate des vierwertigen Urans (Uranosulfate) sind in neuerer Zeit hauptsächlich von Wyrouboff[1]), von Kohlschütter[2]) und von Giolitti mit Bucci[3]) und mit Liberi[4]) untersucht worden. Kurz zusammengefaßt ergibt sich aus Kohlschütters Arbeit, daß bei der Behandlung von Uranooxalat mit konz. Schwefelsäure nach dem Eingießen des Reaktionsprodukts in Alkohol sich das Tetrahydrat $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ abscheidet, das in 2 Formen auftritt, nämlich als hellgrünliches Krystallpulver, löslich in verdünnter Schwefelsäure, und ferner in dunkelgrauen Krystallen, die in Schwefelsäure unlöslich sind. Kohlschütter nimmt an, daß letztere eine polymere Modifikation darstellen. — Viel eingehender haben sich Giolitti und seine Mitarbeiter mit den Uranosulfaten beschäftigt. Sie studieren zunächst die Bildungsbedingungen für die beiden seit langer Zeit bekannten und beständigsten Hydrate, das Octo- und das Tetrahydrat. Hierbei zeigt sich, daß das meist angewandte Darstellungsverfahren, das auf der Reduktion einer sauren Uranylsulfatlösung mit Alkohol unter der katalysierenden Einwirkung des Sonnenlichtes beruht, bei verhältnismäßig geringen Änderungen der Konzentration der aufeinander einwirkenden Stoffe zu den verschiedensten Ergebnissen führt. So konnten neben dem 8- und dem 4-Hydrat noch ein 6- und ein 5-Hydrat, sowie basische Sulfate erhalten werden[5]), ohne daß sich bei der großen Mannigfaltigkeit der bei diesen Versuchen auftretenden festen Phasen, die Existenzbedingungen mit Sicher-

[1]) Wyrouboff, Bull. soc. minéral. **32**, 340 (1909).

[2]) Kohlschütter u. Rossi, B. **34**, 1472 (1901); Kohlschütter, B. **34**, 3619 (1901).

[3]) Giolitti u. Bucci, G. **35**, II. 151, 162 (1905).

[4]) Giolitti u. Liberi, G. **36**, II. 443 (1906).

[5]) Hierzu kommt noch das von Rammelsberg (Sitzungsber. Akad. Berlin 1886, 603) dargestellte unbeständige 9-Hydrat und das von Kohlschütter (B. **34**, 3619 [1901]) erhaltene 2-Hydrat.

Digitized by Google

heit hätten ableiten lassen.[1]) Beschränkt man sich aber zunächst auf die besser bekannten Haupthydrate, das 8- und das 4-Hydrat, so scheint doch insbesondere aus den von Wyrouboff gemachten Angaben hervorzugehen, daß das höhere Hydrat aus schwach schwefelsaurer, das niedrigere aus stärker schwefelsaurer Lösung gewonnen werden kann. Weiterhin haben Giolitti und Bucci durch Löslichkeitsbestimmungen an beiden Hydraten ihren Umwandlungspunkt und somit ihre Existenzgebiete bei Gegenwart von Wasser festzustellen gesucht. Das mitgeteilte Löslichkeitsdiagramm (s. die gestrichelten Kurven der Figur auf S. 195) ergibt, daß die Löslichkeitslinien, von denen die des 8-Hydrats einen positiven, die des 4-Hydrats einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, sich zwischen 18 und 20° schneiden. Unterhalb dieses „Umwandlungspunktes" soll das 8-Hydrat, oberhalb desselben das 4-Hydrat stabil sein, obwohl sich die Löslichkeit des 8-Hydrats innerhalb der weiten Grenzen zwischen 18 und 95° festlegen läßt, eine spontane Umwandlung in diesem Gebiet nur ganz ausnahmsweise erfolgt und eine Aufhebung des metastabilen Zustandes auch in Berührung mit dem 4-Hydrat (Impfung) überhaupt nicht verwirklicht werden konnte.

Diese einigermaßen unklaren Verhältnisse regten um so mehr zu einer erneuten Untersuchung an, als das gekennzeichnete Verhalten der Uranosulfate lebhaft an das der entsprechenden Thoriumsulfate erinnert, die mit jenen isomorph sind[2]) und deren Löslichkeitsgleichgewicht durch die grundlegende Untersuchung von Backhuis-Roozeboom[3]) zuerst vom Standpunkte des heterogenen Gleichgewichts aus behandelt wurde.

1. Darstellung des Octo- und des Tetrahydrats.

Zur Darstellung des Uranosulfats geht man am einfachsten von dem käuflichen Uranylsulfat $UO_2SO_4.3H_2O$ aus, das aber häufig unrein ist und

[1]) Die Beweiskraft dieser Versuche leidet offenbar unter dem methodischen Nachteil, daß die Bedingungen nicht systematisch abgestuft wurden.

[2]) $U(SO_4)_2.4H_2O$ isomorph $Th(SO_4)_2.4H_2O$: Hillebrand u. Melville, Am. **14**, 1 (1891); $U(SO_4)_2.8H_2O$ isomorph $Th(SO_4)_2.8H_2O$: Wyrouboff, Bull. soc. Minéral. **32**, 340 (1909); $U(SO_4)_2.9H_2O$ isomorph $Th(SO_4)_2.9H_2O$: Rammelsberg-Fock, Sitzungsber. Akad. Berlin **1886**, 603.

[3]) Bakhuis-Roozeboom, Ph. Ch. **5**, 198 (1890).

Digitized by Google

insbesondere Alkali- und Ammoniumsalze[1]) enthält. Solche Präparate lassen sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen und werden zweckmäßig nach dem von Wilke-Dörfurt[2]) angegebenen Verfahren behandelt. Zu diesem Zweck wird in die wäßrige, schwach saure Lösung des Sulfats Schwefelwasserstoff eingeleitet, um fällbare Fremdmetalle zu entfernen, worauf man mit Ammoniak und frischem gelben Schwefelammonium übersättigt und so lange erhitzt, bis sich das schwarze Uranosulfid abgesetzt hat. Dieses wird ausgewaschen und zu U_3O_8 verglüht. Das Oxyd wird in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure mehrfach vorsichtig eingedampft und der Rückstand von Uranylsulfat aus Wasser umkrystallisiert.

Reduktionsmethoden. Die bisher zur Reduktion von Uranylsalzlösungen vorgeschlagenen Verfahren sind, wenn man größere Mengen Uranosulfat gewinnen will, entweder zu umständlich oder sie arbeiten zu langsam oder sie verwenden Alkalisalze, wie Natriumbisulfit, die die Reindarstellung erschweren. Die Reduktion mit Kupferspänen in salzsaurer Lösung, wie sie Kohlschütter und Rossi empfehlen, vollzieht sich zwar schnell und vollständig, doch muß man das Kupfer aus der Lösung teils durch Verdünnen als CuCl, teils durch Fällung mit H_2S wieder entfernen, um dann über das Oxalat zum Sulfat zu gelangen. Eingehendere Versuche wurden mit der Reduktion von konzentrierten sauren Uranylsulfatlösungen durch Alkohol bei gleichzeitiger Belichtung angestellt. Ein Nachteil dieser an sich einfachen Methode besteht in der Langsamkeit des Fortschreitens der Reduktion, die sie, wenn es sich um die Gewinnung größerer Mengen von Uranosalz handelt, praktisch unbrauchbar macht. Allerdings fanden wir, daß sich die Geschwindigkeit dieser photochemischen Reaktion erheblich steigern läßt, wenn man statt des Sonnenlichtes eine an ultravioletter Strahlung reiche Lichtquelle wie die Quarz-Quecksilberlampe verwendet; aber auch in diesem Falle konnte nach 12 stündiger Bestrahlung nur eine Reduktion von 30—40 Proc. erzielt werden.

Als ein ausgezeichnetes Verfahren erwies sich dagegen die kathodische *elektrolytische Reduktion* einer schwefelsauren Uranylsulfatlösung, wie sie bereits früher von Rosenheim und Loebel[3]) zur Darstellung von Verbindungen des *dreiwertigen* Urans angewandt wurde: Die zu reduzierende Lösung befindet sich in einem gekühlten Glasstutzen, der als Kathodenraum dient. Eine Tonzelle bildet den Anodenraum. Der Elektrolyt besteht aus einer annähernd gesättigen Lösung von Uranylsulfat mit etwa

---

[1]) Die von verschiedenen Firmen bezogenen Uranylsalze erwiesen sich teilweise als recht unrein; vollkommen rein war nur das von der Firma E. Merck gelieferte Uranylsulfat.

[2]) Wilke-Dörfurt, Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern 1, 143 (1920).

[3]) Rosenheim u. Loebel, Z. a. Ch. 57, 234 (1908).

Digitized by Google

der doppelten Menge Schwefelsäure, die nach der Gleichung:

$$UO_2SO_4 + H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + H_2O + O$$

erforderlich ist. Der Überschuß wird im Kathodenraum und in der Anodenzelle verteilt. Nachdem sich gezeigt hatte, daß Platinelektroden negativ katalysierend wirken, wurden mit Quecksiber als Kathode und einem Kohlestab als Anode die besten Erfolge erzielt. Die Quecksilberschicht befindet sich auf dem Boden des Kathodenraumes, die leitende Zuführung bildet ein im Glasrohr eingeschmolzener Kupferdraht. Die Stromintensität beträgt 3—5 Amp. Die Reduktion geht recht schnell von statten; finden während der Elektrolyse Ausscheidungen statt, so sind dieselben durch Zusatz von wenig Wasser wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung nimmt schließlich eine tief dunkelgrüne, stahlblau bis schwarz-violett fluorescierende Färbung an. Setzt man die Reduktion über die vierwertige Stufe hinaus fort, so nimmt die Lösung eine in der Durchsicht rotbraune Färbung an, die aber sehr unbeständig ist und an der Luft schnell wieder in die des vierwertigen Urans umschlägt.

Solche durch Elektrolyse gewonnenen sauren, stark konzentrierten Uranosulfatlösungen sind sehr beständig und wochenlang haltbar, im Gegensatz zu stark verdünnten Lösungen. Die Reoxydationsgeschwindigkeit der letzteren ist sehr hoch, wie sich aus der Titration mit Kaliumpermanganat nach Belohoubek[1]) ergab.

Eine Lösung mit 0,0246 g U^{IV} in 25 ccm (0,0984 Proc.) enthielt:

Alter	20	40	60	80	120 Min.
U^{IV}	0,0237	0,0219	0,0207	0,0189	0,0160 g

Teilweise oder vollständig oxydierte verdünnte Lösungen kann man aber leicht wieder reduzieren, indem man sie durch einen Joneschen Reduktor mit amalgamiertem Zink hindurchlaufen läßt.

Die folgenden Versuche, zu denen ausschließlich die konzentrierte elektrolytisch reduzierte Uranosulfatlösung verwandt wurde, dienten zunächst zur empirischen Ermittlung der *Bildungsbedingungen* von $U(SO_4)_2.8H_2O$ und $U(SO_4)_2.4H_2O$.

---

[1]) J. pr. **99**, 23, 31 (1866); Z. anal. Ch. **6**, 120 (1867).

Digitized by Google

1. Einfluß der Temperatur. a) Die Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Es schieden sich die großen dunkelgrünen monoklinen Krystalle des 8-Hydrats ab:

Ber.	U 41,47	SO_4 33,44	H_2O 25,09
Gef.[1])	„ 41,09	„ 33,98	„ 24,93.

Dasselbe Resultat ergab sich beim Verdunsten der Lösung an der Luft:

Gef. U 41,50 SO_4 33,62 H_2O 24,88.

b) Die Lösung wurde in der Kälte mit einem Überschuß an Alkohol gefällt. Das 8-Hydrat schied sich als hellgrünes, kleinkrystallines Pulver ab:

Gef. U 41,24 SO_4 33,57 H_2O 25,19.

In weiteren Versuchen wurde die Lösung bei von Versuch, zu Versuch ansteigenden Temperaturen zur Krystallisation eingedampft. Das Ergebnis kann, indem wir von einer Wiedergabe der stets völlig eindeutigen Analysenresultate absehen, dahin zusammengefaßt werden, daß die Krystallisationen bei 0°, bei 30°, bei 50° und bei 75° sämtlich das 8-Hydrat ergaben und zwar auch in den zahlreichen Fällen, in denen mit Krystallpartikeln von Urano- oder Thoriumsulfat-Tetrahydrat geimpft wurde.

Es ergibt sich also, daß aus schwach schwefelsaurer Lösung in dem Gebiet zwischen 0 und 75° stets das Octohydrat krystallisiert.

Ein anderes Resultat ergab nur das Eindampfen bei 93 bis 95°. Es schied sich ein tiefdunkelgrünes Sulfat aus, *das in Schwefelsäure unlöslich war* und das die Zusammensetzung des Tetrahydrats, $U(SO_4)_2.4H_2O$ besaß:

[1]) Die Uranbestimmungen wurden teils durch Fällung und Wägung des Sulfids, teils nach Oxydation mit Salpetersäure durch Fällung mit NH_3 als Ammoniumuranat und Wägung als U_3O_8 ausgeführt. Beide Methoden geben gleich gute Resultate, wenn man darauf achtet, daß die alkalischen Fällungsmittel, Ammoniak und Schwefelammonium, möglichst frei von Carbonat sind. — Die Schwefelsäurebestimmungen geschahen durch Fällung mit $BaCl_2$, nachdem das Uran mit NH_3 entfernt war. Fällt man die Sulfatlösungen bei Gegenwart des Urans direkt mit $BaCl_2$, so scheidet sich, wenn man vorher oxydiert hatte, neben $BaSO_4$ stets komplexes Barium-Uranylsulfat mit aus; unterläßt man die Oxydation, so fällt in noch höherem Maße das komplexe Uranosalz.

Digitized by Google

Ber.	U 47,42	SO_4 38,24	H_2O 14,34
Gef.	„ 47,60	„ 38,37	„ 14,03.

Dieses Salz ist offenbar mit dem von Kohlschütter beobachteten „polymeren" 4-Hydrat identisch.

2. Einfluß des Säuregrades. Die elektrolytisch reduzierte, schwach saure Lösung wurde unter kräftigem Umrühren so lange tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis die Ausscheidung eines weißlich-grünen Niederschlags erfolgte, der aus mikroskopischen sternförmig angeordneten Nadeln bestand. Das Salz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Zusammensetzung entsprach der des 4-Hydrats.

Ber.	U 47,42	SO_4 38,24	H_2O 14,34
Gef. I	„ 46,93	„ 38,39	„ 14,68
Gef. II	„ 47,48	„ 38,29	„ 14,23.

Bei diesen Versuchen betrug die Abscheidungstemperatur 40—50°. Aus den Laugen krystallisierte bei 16° noch eine weitere Menge des 4-Hydrats aus:

Gef. U 47,35 SO_4 38,91 H_2O 13,74.

In jedem Falle entstand hierbei *die in Schwefelsäure lösliche Form.*

Ferner wurde die ursprüngliche Sulfatlösung unter Eiskühlung mit einem sehr großen Überschusse an konz. Schwefelsäure versetzt. Die Analyse ergab keine einheitliche Zusammensetzung des grauweißen Niederschlags, der aus einem Gemisch des Tetra-Hydrats und des Di-Hydrats zu bestehen scheint.

Schließlich wurde mit Schwefelsäure versetzt, bis die Ausscheidung begann, diese mit verdünnter Säure wieder in Lösung gebracht und dann bei 70° eingedampft. Auch in diesem Falle schied sich das lösliche 4-Hydrat ab:

Gef. U 47,43 SO_4 38,63 H_2O 14,14

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß sich das Tetrahydrat aus stark schwefelsaurer Lösung zwischen 0 und 70° abscheidet. Die beiden Hydrate $U(SO_4)_2.8H_2O$ und $U(SO_4)_2.4H_2O$ sind demnach im gleichen Temperaturintervall beständig und ihre Bildung hängt nur von der Acidität der Lösung ab, aus der sie sich ausscheiden. Zugleich sind hiermit die Methoden für ihre Darstellung gegeben:

Man stellt eine annähernd gesättigte Lösung von Uranyl-

Digitized by Google

sulfat $UO_2SO_4.3H_2O$ her, versetzt sie mit 2 Mol. konz. Schwefelsäure[1]) und reduziert elektrolytisch in der oben angegebenen Weise. Aus der reduzierten grünen Lösung erhält man $U(SO_4)_2.8H_2O$ durch Verdunsten über Schwefelsäure oder durch Eindampfen bei mittlerer Temperatur (bis 75°), schneller noch durch Fällung mit Alkohol. Zur Darstellung von $U(SO_4)_2.4H_2O$ wird dieselbe Lösung, ohne zu kühlen, so lange unter Umrühren tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis ein weiterer Zusatz keine Abscheidung mehr bewirkt.

2. *Versuche zur Bestimmung des Umwandlungspunktes.*

Thermometrisch. Um zunächst einen Überblick über den Gang der Entwäßrung des 8-Hydrats zu gewinnen, wurde das Salz im Aluminiumblock unter Durchleiten von Kohlensäure auf Temperaturen zwischen 100 und 295° erhitzt. Folgende Tabelle verzeichnet den Wasserverlust bei den jeweiligen Temperaturen, die durch ein Pyrometer nach Le Chatelier unter Benutzung eines auf Temperaturen geeichten Millivoltmeters gemessen wurden. Die Substanz wurde bei jeder Temperatur eine halbe Stunde erhitzt. Gewicht des angewandten 8-Hydrats: 0,5020 g.

Temperatur in Grad	Abnahme in Gramm	Abnahme in Procent	Abnahme in Mol H_2O
100	0,0932	18,6	6
150	0,1070	21,3	—
200	0,1134	22,6	$7^1/_2$
250	0,1184	23,6	—
295	0,1249	24,9	8

Das Octohydrat verliert also bei 100° 6 Mol Wasser, bei 200° ungefähr $7^1/_2$ Mol; vollständige Entwäßrung findet zwischen 290 und 300° statt. Um den Gang der Entwäßrung näher zu studieren, wurde ein Reagenzglas mit einer gewogenen Menge 8-Hydrat im Wasserbade langsam erhitzt. Die Temperatur des Salzes wurde durch ein in $^1/_5$ Grade eingeteiltes Thermometer gemessen, welches in die Substanz eintauchte. Durch ein zweites Thermometer konnte die Temperatur des mit Rührer versehenen Wasserbades abgelesen und somit eine gleichmäßige Temperaturerhöhung erzielt werden. Die Temperatur wurde von 2 zu 2 Minuten abgelesen; in diesem Zeitraume erhöhte sie sich durchschnittlich um 0,7°. Eine Verzögerung des Ganges

[1]) Auf 100 g des wasserhaltigen Salzes 47 g H_2SO_4.

Digitized by Google

trat bei 68,4° ein. Den Verlauf im kritischen Temperaturgebiet zeigt folgende Tabelle:

Temperatur des Wasserbades in Grad	Temperatur des Salzes in Grad	Differenzen in Grad
68,3	65,0	
68,9	65,8	0,8
70,5	66,6	0,8
71,3	67,4	0,8
72,0	68,1	0,7
72,7	68,4	0,3
73,4	68,4	0,0
74,2	68,6	0,2
74,9	69,1	0,5
75,6	70,0	0,9
76,3	70,9	0,9

Der Haltepunkt bei 68° entspricht dem schon von Giolitti und Bucci beobachteten, obwohl diese Autoren ihn nur als Minimum bei einer Anzahl voneinander abweichender Versuche bezeichnen, deren Ergebnisse zwischen 68 und 87° schwanken. Tatsächlich hängt die Lage dieses Punktes von der Krystallgröße und auch von der Erhitzungsdauer ab. Jedenfalls ergibt die Wägung des Rückstands einen Verlust von etwa 4 Mol. Wasser und auch die mikroskopische Betrachtung scheint die Bildung des Tetrahydrats zu bestätigen. Keinesfalls hat man es aber hier mit einem reversiblen Gleichgewicht zu tun. Führt man den Erhitzungsversuch im zugeschmolzenen Röhrchen aus, so nimmt das entwässerte Salz das abgegebene Wasser beim Erkalten nicht wieder auf, auch dann nicht, wenn man es von vornherein ein wenig angefeuchtet hatte. Ebensowenig gelingt es umgekehrt, das Tetrahydrat unterhalb 68° durch Zugabe von Wasser in das Octohydrat umzuwandeln. Diese Tatsache spricht nicht zu Gunsten der Auffassung von Giolitti und Bucci, daß die beobachtete Umwandlung einer zufälligen Aufhebung der Metastabilität des 8-Hydrats, also dem Übergange aus dem labilen in das stabile Gleichgewicht entspräche. Um einen näheren Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, haben wir die bereits von Giolitti und Bucci ausgeführten

Digitized by Google

Löslichkeitsbestimmungen unter etwas anderen Versuchsbedingungen wiederholt.

Löslichkeitsbestimmnngen. Das Verhalten der Uranosulfate gegen Wasser scheint zunächst die Möglichkeit der Ausführung von Löslichkeitsbestimmungen auszuschließen, da beide Hydrate durch Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung des basischen Sulfats $UOSO_4.2H_2O$ zersetzt werden. Trotzdem gelingt es nach Giolitti und Bucci, gesättigte Lösungen des normalen Uranosulfats herzustellen, wenn bei ihrer Bereitung stets ein Überschuß an Bodenkörper zugegen ist. Immerhin wird auch unter diesen Bedingungen die gesättigte Lösung ein hydrolytisches Gleichgewicht darstellen. Daß sie recht labil ist, ergibt sich schon aus den Beobachtungen von Giolitti und Bucci, die beim Rühren solcher Lösungen im Thermostaten nicht selten Ausscheidungen von basischem Sulfat feststellten. Hierbei machten sie die interessante Beobachtung, daß solche Zersetzungen vorzugsweise bei *niedrigen* Temperaturen, unter 25°, auftraten, dagegen nicht mehr oberhalb 48°, eine Tatsache, die der allgemeinen Erfahrung widerspricht, nach der die Tendenz zur hydrolytischen Spaltung sich mit der Temperatur erhöht.

Zur Vermeidung derartiger Komplikationen schien es uns vorteilhaft, die Löslichkeitsbestimmungen in $^n/_{10}$-Schwefelsäure vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurden je 3—5 g der beiden Hydrate mit 10—12 ccm der Säure in dickwandigen mit Gummistopfen verschlossenen Röhren im Thermostaten 12 Stunden lang geschüttelt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß innerhalb dieser Zeit das Gleichgewicht stets erreicht war. Die gesättigte Lösung wurde dann in ein gewogenes Wägeglas abpipettiert und analysiert. Die folgenden beiden Tabellen geben die Löslichkeiten des Octo- und des Tetrahydrats wieder:

Löslichkeitsbestimmungen am 8-Hydrat in $^n/_{10}$-H_2SO_4.

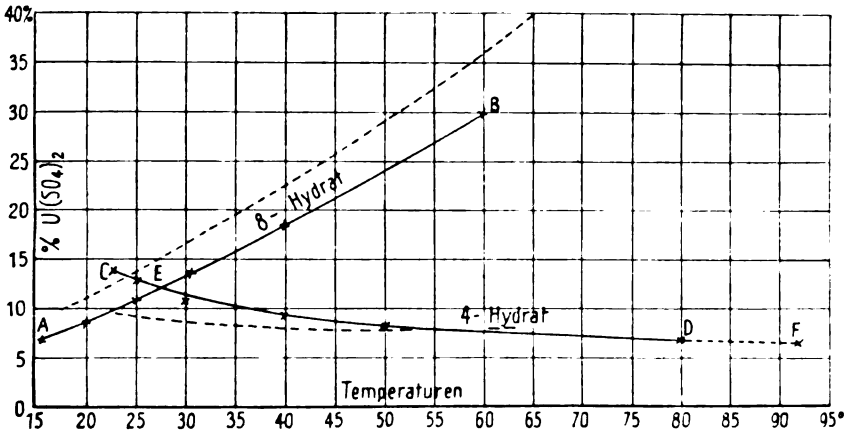
Temperatur in Grad	Gewicht d. gesättigten Lösg. in Gramm	Gewogen U_3O_8	100 g der gesättigten Lösg. enthalt. Gramm $U(SO_4)_2$
15,5	5,4863	0,2371	6,61
20,0	6,4970	0,3726	8,78
22,4	6,0249	0,3812	9,68
22,7	4,2426	0,2782	10,04
25,0	5,1118	0,3746	11,22
30,4	4,1778	0,3792	13,89
40,0	4,1101	0,4968	18,50
60,0	4,0596	0,7940	29,93
92,0	5,4863	0,2371	6,61 [1]

[1]) Bodenkörper zum größten Teil unlöslich: Polymeres 4-Hydrat.

Digitized by Google

Löslichkeitsbestimmungen am 4-Hydrat in $^n/_{10}$-H_2SO_4.

Temperatur in Grad	Gewicht der gesättigten Lösg. in Gramm	Gewogen U_3O_8	100 g der gesättigten Lösg. enthalt. Gramm $U(SO_4)_2$
22,7	4,3788	0,3914	13,68
25,0	3,9841	0,3286	12,62
30,4	3,2751	0,2336	10,92
40,0	5,2036	0,3054	8,98
50,0	5,0076	0,2721	8,32
80,0	4,3291	0,1961	6,93



Das Löslichkeitsdiagramm, das die Figur wiedergibt, entspricht in bezug auf den Gang der Kurven dem von Giolitti und Bucci aus ihren Bestimmungen in wäßriger Lösung abgeleiteten (vgl. die gestrichelten Kurven), abgesehen davon, daß die Löslichkeiten in $^n/_{10}$-Schwefelsäure für das 8-Hydrat niedriger, für das 4-Hydrat aber höher liegen, für letzteres wenigstens bei Temperaturen bis etwa 55°. Es ist das ein sehr bemerkenswerter Unterschied in dem Verhalten der beiden Hydrate, wie er bisher wohl noch niemals in analogen Fällen beobachtet wurde. Man muß hieraus den Schluß ziehen, daß die Säure beim 8-Hydrat eine normale Löslichkeitserniedrigung im Sinne des Massenwirkungsgesetzes bewirkt, während das 4-Hydrat komplexe Ionen in die Lösung entsendet. Dieser auffallende Unterschied weist darauf hin, *daß die beiden Hydrate*

Digitized by Google

in ihrer Molekularstruktur voneinander abweichen. Die beiden Löslichkeitslinien schneiden sich bei etwa 26°, so daß hier ein Umwandlungspunkt zu suchen wäre, der aber tatsächlich auf keine Weise realisierbar ist. Oberhalb und unterhalb dieses Punktes ist innerhalb des Intervalls von 15—75° das 8-, wie das 4-Hydrat gleichmäßig beständig und es gelingt niemals, auch nicht durch Impfung, eine Umwandlung des einen in das andere Hydrat zu verwirklichen. Dies zeigt sowohl der kontinuierliche Verlauf der Kurven als auch die mikroskopische Prüfung der Bodenkörper. Es fragt sich also, ob man bei dieser Sachlage von einem Gleichgewicht bei 26° sprechen und die Gebiete oberhalb dieses Punktes *EB* für das 8-Hydrat, unterhalb desselben *EC* für das 4-Hydrat als „metastabil" bezeichnen darf. Eine solche Auffassung widerstreitet dem geschilderten Verhalten durchaus. *Eine* Beobachtung könnte allerdings für sie sprechen: Bei 92° fällt die Löslichkeit des 8-Hydrats plötzlich auf 6,61 Proc. ab (Punkt *F* im Diagramm) und der Bodenkörper besteht dann im wesentlichen aus dem in Schwefelsäure unlöslichen 4-Hydrat.[1]) Dieser Punkt könnte, ebenso wie der beim trockenen Erhitzen bei 68° auftretende, im Sinne einer Aufhebung der Metastabilität des 8-Hydrats gedeutet werden, wenn man annimmt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Nähe des Umwandlungspunktes unmeßbar langsam ist, bei höheren Temperaturen aber solche Beträge erreicht, daß es zu einer Stabilisierung kommt, wenn nicht die bereits mitgeteilten Beobachtungen darauf hinwiesen, daß die beiden Hydrate im festen und gelösten Zustande konstitutiv voneinander verschieden sind. Der endgültige Beweis hierfür wird durch die Erfahrungen, die wir bei der kryoskopischen Untersuchung ihrer Lösungen machten, erbracht.

3. Gefrierpunktserniedrigung in schwefelsaurer Lösung.

Da verdünnte wäßrige Lösungen der Uranosulfate wegen ihres hydrolytischen Zerfalls nicht herstellbar sind, so wurden

[1]) Daß trotz der Unlöslichkeit nur 6 Proc. davon zur Abscheidung gelangten, und daß der Punkt *F* in der Verlängerung der 4-Hydrat-Kurve liegt, dürfte eine Zufälligkeit sein. Wahrscheinlich schreitet die Umwandlung nur langsam fort, so daß unter den eingehaltenen Bedingungen das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Digitized by Google

auch die kryoskopischen Bestimmungen in schwefelsaurer Lösung vorgenommen, und zwar wurde behufs Herstellung von stöchiometrisch definierten Lösungen die Acidität so gewählt, daß auf 1 Mol $U(SO_4)_2$ 1 Mol Schwefelsäure zugesetzt wurde. Die Normalität der Lösung wurde dann auf die hypothetische zweibasische Komplexsäure $H_2[U(SO_4)_3]$ bezogen. Die Ausgangslösung war in diesem Sinne $^1/_8$-normal ($^1/_{16}$-molar). Die Verdünnungen wurden in der üblichen Weise durch Herauspipettieren der Hälfte und Ersatz durch das gleiche Volum Wasser hergestellt. Die für die scheinbaren Molekulargewichte M aus den Gefrierpunktserniedrigungen Δ errechneten Zahlen haben natürlich keinen absoluten Wert und sagen über den Dissoziationszustand in Lösung nichts Sicheres aus, aber der Vergleich der am 8- und am 4-Hydrat ausgeführten Messungen führt jedenfalls zu dem Ergebnis, *daß $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ unter gleichen Verhältnissen in verdünnten Lösungen von $v = 8$ bis $v = 32$ die doppelte Molekulargröße besitzt wie $U(SO_4)_2 . 8H_2O$.*

Gefrierpunktserniedrigungen des 8-Hydrats.[1])
$U(SO_4)_2 = 430$; $U(SO_4)_2 . 8H_2O = 574$.

$v = 8$	$c = 2{,}687$ Proc. $U(SO_4)_2$	$\Delta = 0{,}75°$	$M = 66{,}2$
$v = 16$	$c = 1{,}344$ „ „	$\Delta = 0{,}42°$	$M = 59{,}5$
$v = 32$	$c = 0{,}672$ „ „	$\Delta = 0{,}22°$	$M = 56{,}8$
$v = 64$	$c = 0{,}336$ „ „	$\Delta = 0{,}12°$	$M = 51{,}0$

Gefrierpunktserniedrigungen des 4-Hydrats.[1])
$U(SO_4)_2 = 430$; $U(SO_4)_2 . 4H_2O = 502$.

$v = 8$	$c = 2{,}687$ Proc. $U(SO_4)_2$	$\Delta = 0{,}42°$	$M = 119{,}0$
$v = 16$	$c = 1{,}344$ „ „	$\Delta = 0{,}22°$	$M = 118{,}6$
$v = 32$	$c = 0{,}672$ „ „	$\Delta = 0{,}12°$	$M = 104{,}0$
$v = 64$	$c = 0{,}336$ „ „	$\Delta = 0{,}08°$	$M = 78{,}0$

Diese Feststellung zeigt, daß jedenfalls in der Lösung des Tetrahydrats assoziierte oder richtiger wohl komplexe Moleküle vorhanden sind. Aus der Tatsache, daß die Lösungen der beiden Hydrate nicht identisch sind, erklärt sich das auffallende Verhalten der beiden Salze. Es ist klar, daß von einem „Gleichgewicht" zwischen ihnen nicht gesprochen werden kann. Der

[1]) Die Werte für Δ sind Mittelwerte aus mehrfachen Messungen, für die die Lösungen z. T. frisch hergestellt wurden. Die Übereinstimmung war stets eine sehr vollkommene. Die Ausdehnung dieser Versuche auch auf konzentriertere Lösungen wäre wünschenswert gewesen, ließ sich aber aus äußeren Gründen nicht mehr durchführen.

Digitized by Google

Schnittpunkt der Löslichkeitslinien bei 26° ist kein Umwandlungspunkt, sondern er ist nur die Folge des entgegengesetzten Vorzeichens des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. Dementsprechend kann auch nicht von einem „metastabilen Gebiete" *EB* beim 8-Hydrat, *EC* beim 4-Hydrat die Rede sein, denn tatsächlich sind beide Hydrate zwischen 15 und 92° stabil. Dieser Sachverhalt bedeutet keinen Widerspruch mit der Forderung der Thermodynamik, nach der zwei Hydrate desselben Salzes nur im Umwandlungspunkt im Gleichgewicht sein können, während sonst neben Lösung und Dampf nur *ein* festes Hydrat bestehen kann, da wir es in unserem Falle, wie nachgewiesen wurde, mit molekularchemisch verschiedenen Stoffen zu tun haben. Ebensowenig handelt es sich dann bei der gelegentlichen Umwandlung des 8-Hydrats in das 4-Hydrat, die Giolitti und Bucci in wäßriger Lösung beobachteten oder bei dem Auftreten des in Schwefelsäure unlöslichen, wahrscheinlich hochpolymeren 4-Hydrats um einen Übergang aus dem labilen in den stabilen Zustand, sondern um Polymerisationsvorgänge, die durch längere Einwirkung höherer Temperaturen begünstigt werden. Wir gebrauchen hier den Ausdruck „Polymerisation" im allgemeinsten Sinne des Wortes, denn es ist wahrscheinlich, daß es sich nicht um einfache Assoziationen $[U(SO_4)_2]_n$ handelt, sondern um Autokomplexbildung, etwa im Sinne der Formeln $U[U(SO_4)_4]$, $U[U_2(SO_4)_6]$ mit komplexem Anion.

Die Tatsache, daß die Sulfate überhaupt zu dieser Art der Komplexbildung neigen, ist bekannt. Als am besten untersuchte Fälle können in der zweiten Gruppe des periodischen Systems das *Cadmiumsulfat* $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, in der vierten das *Zirkonsulfat* $Zr(SO_4)_2 . 4H_2O$, in der sechsten die Mannigfaltigkeit der *Chromsulfate* gelten. Daß auch die Sulfate der dreiwertigen *seltenen Erden* zur Bildung derartiger Komplexe befähigt sind, hat Frau E. Bodländer[1]) gezeigt, indem sie durch Überführungsversuche nachweisen konnte, daß die wäßrigen Lösungen Erdsulfat–Anionen enthalten.

Ganz auffallend ist die Ähnlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse der Uranosulfate mit denen der isomorphen *Thorium-*

[1]) E. Bodländer, Beiträge zur Systematik der seltenen Erden. Dissert. Berlin 1915.

Digitized by Google

sulfate.[1]) Auch bei diesen findet man die positive Löslichkeit für das 8-, die negative für das 4-Hydrat. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß ein von beiden Seiten reproduzierbarer Umwandlungspunkt bei 47° vorhanden ist, wenn auch weitgehende Überschreitungen, die selbst in Berührung mit der stabilen Phase nur schwer zur Auslösung kommen, die Löslichkeiten weit in die metastabilen Gebiete hinein verfolgen lassen.

Es liegt nahe, in dem Verhalten der Uranosulfate nur einen Grenzfall zu sehen und die Annahme zu machen, daß in allen Fällen, in denen solche sehr beständigen metastabilen Gebiete auftreten, ganz allgemein die Ursache derartiger Erscheinungen in einer mehr oder weniger weitgehenden „Polymerisation" (Komplexbildung) der Lösungen zu suchen ist. So betrachtet, wären solche auffallend langsamen Umwandlungsgeschwindigkeiten eine Folge der Tatsache, daß der Umwandlung primär eine Entpolymerisierung oder eine Lösung des komplexen Verbandes vorausgehen müßte. Diese Auffassung berührt sich in gewisser Beziehung mit einer vor längerer Zeit von Wyrouboff[2]) entwickelten Theorie. Mag man die Vorstellungen dieses Forschers ablehnen, die auf der Annahme der Existenz von übermolekularen mehr oder weniger beständigen „particules crystallines" in den Lösungen beruhen — was wohl nach moderner Auffassung gleichbedeutend mit einem Übergange des Krystallgitters in die Lösung wäre — so stehen doch die in der genannten Abhandlung erörterten experimentellen Tatsachen, die das Verhalten der Hydrate des Thoriumsulfats, des Cersulfats und des Cadmiumkaliumsulfats betreffen, in enger Beziehung zu dem hier behandelten Falle der Coexistenz mehrerer Hydrate desselben Salzes. Wahrscheinlich eröffnet sich auf diesem Gebiet noch ein fruchtbares Feld experimenteller Forschung.

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

---

[1]) Bakhuis-Roozeboom, Ph. Ch. **5**, 198 (1890).

[2]) Wyrouboff, Recherches sur les solutions, Bl. [3] **25**, 105 (1901).

Digitized by Google

Über die Existenz des Oxoniumperchlorats;

von *M. Volmer.*

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 1. November 1924.)

Der auffallende Unterschied im chemischen Verhalten des Perchlorsäure-monohydrates und der wasserfreien Säure sowie die lückenlose Reihe analoger Verbindungen der Säure mit Basen von stufenweise abnehmender Basizität bis hin zum Wasser, führten K. A. Hofmann zu der Annahme, daß das bei 50° schmelzende Monohydrat Oxoniumperchlorat sei. In Rücksicht auf das Interesse, welches die Oxoniumsalze insbesondere durch die neuere Theorie der Elektrolyte von Hantzsch gewonnen haben, schien die Prüfung der Salznatur der festen Säurehydrate nach einer neuen Methode wünschenswert.

Die Analogie der Hydroxoniumsalze mit den Ammoniumsalzen sollte sich in einer geometrischen Ähnlichkeit der Krystallgitter der beiden Körper äußern, da zu erwarten ist, daß der Raumbedarf der NH_4^+ und OH_3^+ ziemlich gleich sein wird, — der Unterschied $NH_3 > OH_2$ sollte kompensiert werden, durch die losere Bindung des H^+ am OH_2. Bei einer grundsätzlichen Verschiedenheit der Gitter würde die Annahme gleichartiger Bindungsverhältnisse kaum aufrecht zu erhalten sein, während umgekehrt die Gleichartigkeit der Gitter mindestens eine weitere starke Stütze für die Annahme wäre.

Auf Grund dieser Überlegung wurde das Gitter der krystallisierten Verbindung $HClO_4$—H_2O und ebenso das des Ammoniumperchlorats röntgenographisch aufgenommen. Angewandt wurde die Drehkrystallmethode, die zurzeit die sicherste Ermittelung des Gitters gestattet. Schwierigkeiten machte dabei nur die enorme Hygroskopizität des Hydrates. Wohlausgebildete nadelförmige Krystalle ließen sich leicht durch Umkrystallisieren aus 70-proc. Überchlorsäure in geschlossenen Gefäßen erhalten.

Sie wurden unter Feuchtigkeitsausschluß sofort in dünnwandige Röhrchen aus Lithiumborat-Borsäureglas, welche noch

Digitized by Google

zum Schutz vor dem chemischen Angriff mit einer dünnen Paraffinschicht versehen waren, gebracht, und darin durch einen Paraffintropfen eingeschlossen. In diesen Röhrchen hielten sich die Krystalle etwa 2 Tage, lange genug, um die durch die zu durchstrahlende Glas-Paraffinschicht erheblich verlängerte Aufnahme

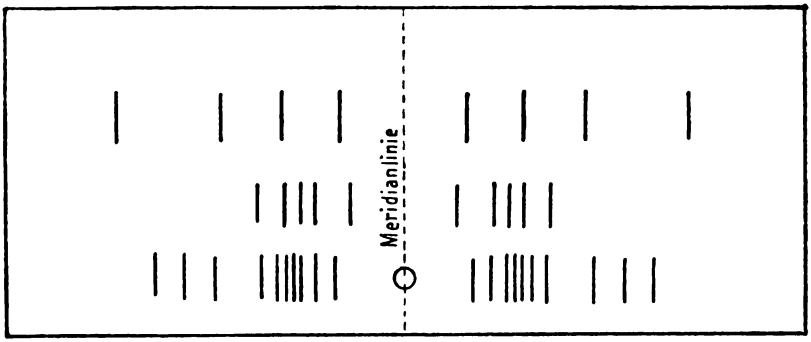


Fig. 1. OH_3OlO_4

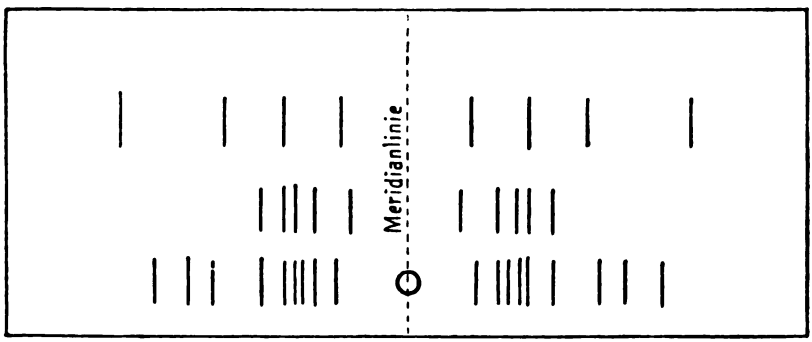


Fig. 2. NH_4OlO_4

auszuführen. Das Ammoniumsalz ließ sich leicht und in den verschiedensten Orientierungen zur Drehachse aufnehmen, infolgedessen das Gitter genau ermitteln.[1]) Es seien hier lediglich die nachgezeichneten Diagramme wiedergegeben, welche bei Drehung um die Längsachsen der Nadeln erhalten wurden. Der Vergleich zeigt bereits die völlige Analogie, die genauere

[1]) Raumgruppe V_h^{16} von Herrmann u. Winterfeldt festgestellt, noch unveröffentlicht.

Digitized by Google

Prüfung und Ausmessung[1]) führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß beide Diagramme praktisch identisch sind. Die Schichtlinienabstände, die Abstände der Linien von der Meridianlinie sowie die Intensitätsverhältnisse sind praktisch dieselben. Die Gitter sind also nicht allein geometrisch ähnlich, sondern die Elementarkörper sind innerhalb der Meßfehlergrenzen (etwa 55 Proc.) gleich. Es ist damit bewiesen, daß die Anordnung der Atome in beiden Verbindungen die gleiche ist, insbesondere, daß das N des NH_3 durch das O des OH_2 ersetzt werden kann. Zwar entziehen sich bekanntlich die $H^{\cdot}$ im Röntgendiagramm dem Nachweis ihrer Lage. Die Frage also, ob das $H^{\cdot}$ der Säure in der Wasserbindung dem O des Wassers zugeordnet ist, analog wie wir es bei der Ammoniumverbindung dem N zugeordnet annehmen, ist aus dem Diagramm direkt nicht zu entnehmen. Doch müßten bei andersartiger Bindung, d. h. abweichender Kräfteverteilung so weit geänderte Symmetrieverhältnisse erwartet werden, daß sie in den Diagrammen zu bemerken wären.

Die Gleichheit der Elementarkörper in unserem Beispiel erlaubt übrigens, das spez. Gew. des festen Oxoniumperchlorates anzugeben, dessen direkte Messung rechte Schwierigkeiten machen würde. Die spez. Gew. von OH_3ClO_4 und NH_4ClO_4 verhalten sich einfach wie die Molargewichte, so ergibt sich: $s = 1{,}88$.

Berlin, Institut für Physikalische Chemie u. Elektrochemie der Technischen Hochschule.

---

[1]) Genauere Angaben: Rein, Diss. Leipz. 1924.

Digitized by Google

Über eine röntgenspektroskopische Methode zur quantitativen chemischen Analyse.

Von *Paul Günther* und *Gertrud Wilcke.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Physik.-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 9. November 1924.)

Über die Verwendung der Röntgenspektroskopie zu quantitativ analytischen Zwecken ist außer von D. Coster, der bei der Entdeckung des Hafniums eine analytische Mengenangabe auf einen röntgenspektroskopischen Befund stützte, vor allem von Glocker[1]), Dessauer[2]) und Stintzing[3]) gearbeitet worden. D. Coster benutzte den Kunstgriff, ein dem zu bestimmenden Element der Ordnungszahl nach benachbartes in wechselnder, jeweils bekannter Menge zuzusetzen und aus der Gleichheit der Intensität der charakteristischen Linien, die durch Probieren erreicht wurde, auf die gleiche Konzentration dieser Elemente in dem zu untersuchenden Präparat zu schließen. Glocker hat aus photometrischen Messungen an verschieden intensiven Linien auf die Konzentrationsverschiedenheit der sie aussendenden Atome geschlossen.

Im folgenden sollen vorläufige Mitteilungen über eine Methode gemacht werden, die geeignet erscheint, in apparativ besonders einfacher Weise zu quantitativen Schlüssen aus röntgenspektroskopischen Befunden zu führen. Die Ausbildung der Methode im einzelnen steht noch aus.

Über die Erforderlichkeit und Möglichkeit der röntgenspektroskopischen Analyse hat der eine[4]) von uns an anderer Stelle nähere Ausführungen gemacht.

Der grundsätzliche Nachteil der Röntgenspektroskopie, der

[1]) R. Glocker u. W. Traub, Phys. Z. 22, 345 (1921) und Glocker, Vortrag auf dem Röntgenkongreß in München 1923.

[2]) Friedrich Dessauer, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 5 (3. Reihe), Nr. 1, S. 4 (1924).

[3]) H. Stintzing, Ph. Ch. 107, 154 u. 108, 51 (1924).

[4]) P. Günther, Z. Ang. 37, 355 (1924).

Digitized by Google

darin besteht, daß die Analysensubstanz auf der Antikathode unter dem Aufprall der Elektronen durch Herausdampfen leicht flüchtiger Verbindungen, sowie durch selektives Ausstäuben aus mehrphasigen Gemischen verändert werden kann, sowie der praktische Übelstand, daß zum röntgenspektroskopischen Arbeiten sehr kostspielige Transformatoraggregate als Energieerzeuger notwendig sind, können dadurch behoben werden, daß man Spektrogramme, die nach dem visuellen Eindruck stark unterbelichtet erscheinen, der Auswertung zugänglich macht. Zur Photometrierung extrem geringer Schwärzung ist aber die von Eggert[1]) und Noddack angegebene Methode der Silberkornzählung geeignet.

Diese Methode beruht darauf, daß die auf der entwickelten Platte infolge der Belichtung entstandenen Silberkörner unter dem Mikroskop unmittelbar gezählt werden. Jede Betrachtung über den Verlauf der photographischen Schwärzungskurve fällt somit heraus. Für den hier vorliegenden Zweck ist es auch nicht nötig, eine Annahme darüber zu machen, wie viele Körner durch ein Energiequantum der auftreffenden Röntgenstrahlung entwicklungsfähig gemacht werden. Es genügt die empirische Feststellung, daß innerhalb gewisser Grenzen der Wellenlänge durch gleich intensive Strahlung praktisch gleich viele Körner zur Entwicklung gebracht werden.

I. Aufnahme.

Zu den Aufnahmen diente ein Analysenspektrograph mit feststehendem Krystall, wie er von Siegbahn[2]) beschrieben und von Herrn Stranski und dem einen[3]) von uns in wenigen Einzelheiten abgeändert worden ist. Aus Spektrogrammen, die nach der Festkrystallmethode aufgenommen sind, können allerdings wegen der niemals verbürgten Gleichheit der Stromdichte an verschiedenen Stellen des Brennflecks quantitative

---

[1]) Vgl. J. Eggert u. W. Noddack, Ber. d. Preuß. Akad. **39**, 631 (1921); Phys. Z. **22**, 673 (1921). Ferner Z. f. Phys. **20**, 299 (1923); Ber. d. Preuß. Akad. **40**, 116 1923). Über die Praxis der Methode W. Noddack, F. Streuber u. K. Scheffers, Ber. d. Preuß. Akad. **39**, 210 (1922).

[2]) M. Siegbahn, Lindh u. Stensson, Z. f. Phys. **4**, 61 (1921).

[3]) P. Günther u. J. Stranski, Ph. Ch. **106**, 433 (1923).

Digitized by Google

Schlüsse niemals streng gezogen werden. Da jedoch ein Drehkrystallapparat noch nicht zur Verfügung stand, so wurde diese prinzipielle Ungenauigkeit dadurch auf ein sicher verschwindendes Maß herabgedrückt, daß die K α-Linien zweier benachbarter Elemente, nämlich Kobalt und Eisen, verwandt wurden, die von zwei nur um wenige Zehntel Millimeter voneinander getrennten und mitten in dem etwa 1 cm langen Brennfleck gelegenen Punkten aus zur Reflexion gelangten. Wir glauben, daß die Fehler in den später mitgeteilten Analysen nicht durch Ungleichmäßigkeiten der Stromdichte im Brennfleck, sondern durch die dem Photometrierungsverfahren anhaftenden Mängel verursacht sind.

Da die Photometrierung nach dem Kornzählverfahren überhaupt nur für extrem geringe Schwärzung durchführbar ist, genügen zum Betrieb der Röntgenröhre sehr kleine Energien. Wir erhielten gute Aufnahmen bei einer Belichtungszeit von 5 Minuten mit 2 Milliamp. und etwa 30 Kilovolt Belastung. Hierbei wurde die Energie der Transformatortype „Ideal (klein)“ der Firma Reiniger, Gebbert & Schall entnommen. Eine Anzahl von Aufnahmen genau gleicher Beschaffenheit erhielten wir mit einem sonst zum Vakuumprüfen gebrauchten Funkeninduktor von mittlerer Größe (7 cm Schlagweite zwischen Spitze und Platte) bei einer Belichtungszeit von etwa 70 Minuten. Hierbei wurde der Primärstrom von etwa 2,7 Amp. einer Zehnvoltbatterie entnommen. Die mit dem Funkeninduktor gemachten Aufnahmen sind den mit dem Transformator gemachten für die Photometrierung gleichwertig. Als Analysensubstanz wurde ein Gemisch von Ferrioxyd und Kobaltioxyd verwandt, das durch Ausfällung aus einer Lösung von Kobalt- und Eisensulfat mit überschüssiger Natronlauge in völlig gleichmäßiger Beschaffenheit erhalten worden war. Die Substanz wurde in der üblichen Weise auf die Silberantikathode (800‰ Silber) der Röntgenröhre aufgestrichen. Die normal entwickelten Aufnahmen auf doppelt gegossenem Röntgenfilm (Agfa) im Hochvakuumspektrographen mit Kalkspat als Reflexionskrystall zeigten jeweils die K-Linien von Kobalt und Eisen in einer mit dem Auge leidlich gut erkennbaren Stärke; in der Nachbarschaft waren die zugehörigen β-Linien sowie die K α-Linie des Kupfers und die L α-Linie des Wolframs (vom zerstäubenden Glühdraht

Digitized by Google

der Kathode her) noch eben erkennbar. Die Silberlinien liegen in großem Abstand davon.

II. Photometrierung und Ergebnisse.

Die Photometrierung nach dem Kornzählverfahren erfordert eine sehr starke Vergrößerung. Die auszuzählende Linie mußte von der Seite her beleuchtet, zunächst unter schwacher Vergrößerung auf ein Fadenkreuz eingestellt werden. Die Einstellung wurde dann unter 160facher Vergrößerung, wobei leidlich starke Linien noch ihren Charakter als Linien bewahren, wiederholt und erst dann ging man zu 800facher Vergrößerung und dem Einsetzen des Okularflächenmikrometers über [Okular *K* 20 X, Objektiv *D* 40 (Zeiss)]. Das quadratische Mikrometer war in 100 kleine Quadrate unterteilt, und zwar entsprach die Seitenlänge des großen Quadrates einer Strecke von 120 μ am Objekt. Man zählte die Silberkörner in jedem kleinen Quadrat, also auf einer Fläche von 144 μ^2.

Die Schwierigkeit der Auszählung besteht darin, daß oft mehrere Silberkörner zusammenwachsen und die Anzahl der Körner, die solch einen Klumpen bilden, dann nicht mehr erkannt werden kann. Ein Film, der nach dem Kornzählverfahren photometriert werden soll, darf also maximal nur eine sehr geringe Strahlungsmenge empfangen haben. Da andererseits auch jeder unbelichtete Film entwicklungsfähige Körner enthält, so ist es für ein sicheres Ergebnis notwendig, eine gewisse Mindestmenge von Energie einzustrahlen. In der Einhaltung dieser ziemlich eng begrenzten Expositionszeit liegt zurzeit eine der Hauptschwierigkeiten der Methode. Außerdem gilt, wie Noddack[1]) gezeigt hat, die Proportionalität der Kornzahl mit der Energiemenge bei längeren Belichtungen nicht mehr streng, weil ein Bromsilberkorn, das mehrere Energiequanten aufgenommen hat, beim Entwickeln auch nur *ein* Silberkorn liefert. Dem Eintreten dieses Übelstandes ist die Grobkörnigkeit der von uns verwandten Emulsion gerade günstig.

Der gewöhnliche doppelt gegossene Röntgenfilm der Agfa erwies sich als wenig geeignet. Sehr viel besser gelangen die

[1]) W. Noddack, F. Streuber u. H. Scheffers, a. a. O.

Digitized by Google

Versuche mit einem von der Agfa hergestellten besonders grobkörnigen Spezialfilm. Mit diesem sind auch die im folgenden wiedergegebenen Analysenspektrogramme erhalten worden. Diese Filme wurden genau 15 Minuten bei fast völliger Dunkelheit mit Glycinentwickler der üblichen Konzentration entwickelt und mit saurem Fixiersalz im Dunkeln fixiert. Die Verwendung von doppelt gegossenen Filmen erwies sich als sehr zweckmäßig, weil die beiden Schichten bei der Exposition recht verschieden stark geschwärzt werden[1]) und es daher möglich war, auf der stärker geschwärzten Schicht eine mit dem Auge gut erkennbare Linie zu erhalten, was die Einstellung unter dem Mikroskop erleichterte, und die weniger belichtete andere Seite zum Auszählen zu verwenden. Bei der starken Vergrößerung des Mikroskops und der verhältnismäßig großen Dicke des Films ist es leicht möglich, jeweils nur eine einzige Schicht im Gesichtsfelde einzustellen.

Beim Auszählen der Silberkörner läßt sich ein gewisser subjektiver Faktor des Beobachters nicht ganz ausscheiden, doch gelangt man hier durch eine geringe Übung zu unter sich übereinstimmenden Ergebnissen. Durch die Tiefenerstreckung der Emulsionsschicht entsteht kein Fehler, da es leicht möglich ist, das Mikroskop so einzustellen, daß alle Silberkörner einer Schicht erscheinen, wenn auch in ungleicher Schärfe. Das Zusammenballen mehrerer Körner zu unauflösbaren Klumpen erscheint uns bis jetzt als die größte Fehlerquelle dieser Methode.

Wegen der genannten Unsicherheiten müssen sehr viel Silberkörner ausgezählt werden. Wir sind so vorgegangen, daß wir die 100 kleinen Quadratfelder des Mikrometernetzes unmittelbar neben den Rändern der Linie je einmal auszählten, um die Allgemeinschwärzung des Filmes als Durchschnittswert zu erhalten. Dann wurde das Raster auf die Linie selbst eingestellt, deren Breite die Rasterbreite niemals überschritt, und

---

[1]) Die stärker geschwärzte Schicht ist die dem Spalt zugekehrte Schicht, und zwar verhalten sich die Schwärzungen für die Wellenlänge von K-α-Eisen ($1932 \cdot 10^{-11}$ cm) größenordnungsmäßig wie 3 : 1. (Kornzählmethode.) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Professor Dr. Eggert ist die Schwärzung für alle in der Medizin gebräuchlichen Härten der Strahlung (kleiner als $600 \cdot 10^{-11}$ cm) auf beiden Seiten gleich.

Digitized by Google

nun die Flächendichte der Silberkörner an zwei benachbarten Stellen in verschiedener Höhe der Linie gemessen. Für jede Linie waren also vier Auszählungen des gesamten Quadratrasters erforderlich. Von dem Mittelwert der Korndichte auf der Linie wurde der Mittelwert aus beiden Korndichten links und rechts abgezogen und die Differenz als Intensität der Linie aufgefaßt.

In der folgenden Tabelle I ist ein photometrischer Befund im einzelnen mitgeteilt. Die großen Quadrate entsprechen dem Raster, und die einzelnen Zahlen geben die jeweils in den Teilfeldern gezählten Körner an. So beträgt bei dem Beispiel der K α-Linie des Eisens die Korrektur durch die Gesamtschwärzung etwa 28 Proc. der in der Linie gezählten Schwärzung. Unter der Voraussetzung, daß die in diesem Sinne durch ihre Silberkorndichte definierte Intensität der Linie der aufgestrahlten Energie proportional sei, und daß die spezifische Energie weiterhin der Atomdichte auf der Antikathode proportional sei[1]), kann das Verhältnis der Korndichten unmittelbar als das Verhältnis der Atomkonzentrationen in der Analysensubstanz angesehen werden. Sieben Analysen von Kobalt–Eisenoxydgemischen wurden genau nach der Art des oben mitgeteilten Beispiels ausgeführt (Tab. II).

Das Exponieren mit dem Transformator wurde aus Gründen der Zeitersparnis vor dem Induktorbetrieb bevorzugt. Die Zahlen der Tabelle geben die mittlere Anzahl der Körner in einem Teilfelde des Rasters an. Zu lange Belichtung wirkt in dem doppelten Sinne ungünstig, daß aus den obengenannten Gründen die Auszählung jeder Schwärzung prozentual unsicherer und dementsprechend die Bestimmung der aus einer Differenzbildung hervorgehenden Intensität der Linie erst recht unsicher wird. Das Intensitätsverhältnis zwischen der charakteristischen Strahlung und der die allgemeine Schwärzung des Filmes verursachenden Bremsstrahlung ist von der Betriebsspannung der Röhre abhängig. Optimal ist es, dieses Verhältnis so groß als möglich zu machen und die Belichtungszeit so zu bemessen, daß

[1]) Dies kann nur angenommen werden, wenn die Differenzen zwischen den Erregungsspannungen der betrachteten Linien und der Betriebsspannung der Röhre nahezu gleich groß sind. (Hier 7,1 bzw. 7,7 Kilovolt gegen etwa 30 Kilovolt).

Digitized by Google

Tabelle I.

(Einzelheiten der Auszählung von Versuch Nr. 6 aus Tabelle II.)

I. Schleier neben FeK α

4	3	1	2	2	3	3	4	3	4	
2	2	3	2	5	4	4	2	0	2	
3	2	0	3	2	1	4	3	2	2	
2	3	3	5	4	3	2	2	1	2	
5	3	2	0	3	3	5	2	5	3	
3	4	2	2	0	2	3	1	1	1	
4	1	2	4	3	2	4	3	5	5	
1	2	4	2	3	1	3	0	4	1	
3	4	4	1	3	2	0	3	2	2	
1	2	4	3	3	3	2	4	2	3	
2,8	2,6	2,5	2,4	2,8	2,4	3,0	2,4	2,5	2,5	**2,59**

I. Linie FeK α

9	8	11	8	11	10	11	10	8	10	
9	6	9	9	10	10	6	7	7	9	
7	10	8	10	11	9	9	11	5	8	
8	11	8	8	13	9	10	6	8	9	
8	10	5	9	7	8	8	12	8	10	
9	9	11	10	11	11	10	10	11	8	
6	11	8	9	10	12	12	12	9	7	
9	5	9	4	10	9	9	9	10	7	
7	8	6	8	7	7	7	8	9	8	
6	10	11	11	10	13	9	9	10	11	
7,8	8,8	8,6	8,6	10	9,8	9,1	9,4	8,5	8,9	**8,95**

II. Schleier neben FeK α

5	3	4	2	3	1	4	2	3	1	
1	2	3	2	2	2	4	3	4	2	
3	1	1	0	0	5	2	1	0	2	
2	3	1	2	1	5	2	2	5	0	
1	3	4	1	1	2	5	5	4	0	
2	2	4	2	2	4	2	3	2	3	
5	1	1	1	3	4	3	4	2	0	
1	2	2	0	4	4	4	4	1	5	
0	1	3	2	2	3	2	2	3	2	
1	2	2	2	2	6	3	4	3	3	
2,1	2,0	2,5	1,4	2,0	3,6	3,1	3,0	2,7	1,8	**2,42**

II. Linie FeK α

8	8	8	8	9	9	10	11	6	10	
9	11	10	11	9	9	12	10	12	9	
13	11	10	10	9	10	7	10	11	10	
8	9	13	11	10	8	12	8	6	6	
9	11	12	14	9	9	12	8	7	9	
11	7	9	11	11	11	7	8	7	6	
6	7	10	13	13	12	9	11	14	8	
8	9	8	12	11	7	8	8	12	7	
7	8	10	7	10	9	7	8	11	7	
7	7	11	6	10	9	6	10	7	8	
8,6	8,8	10,1	10,3	10,1	9,1	9,0	9,2	9,3	8,0	**9,25**

I. Schleier neben CoK α

4	2	2	3	2	2	3	2	4	4	
3	5	2	4	3	2	1	1	2	4	
1	2	2	1	1	4	2	1	1	3	
3	4	1	0	0	3	2	3	2	3	
0	3	2	3	1	1	2	2	1	1	
2	2	0	1	3	1	2	2	3	3	
4	3	4	1	1	1	3	1	3	3	
2	3	3	4	4	1	2	0	2	0	
2	2	1	2	0	2	4	1	3	2	
2	4	4	3	3	1	2	2	2	3	
2,3	3,0	2,1	2,2	1,8	1,8	2,3	1,5	2,3	2,6	**2,18**

I. Linie CoK α

3	5	6	3	5	4	4	6	6	6	
1	1	2	4	8	8	6	5	7	1	
4	4	6	6	3	4	4	5	4	5	
5	5	5	7	7	3	5	7	3	6	
2	3	0	5	6	5	7	5	3	2	
3	4	4	7	6	5	2	3	6	4	
3	5	6	7	7	6	4	4	3	7	
8	3	6	5	6	5	4	4	3	3	
4	4	4	4	4	7	2	6	5	4	
3	4	3	2	6	5	4	5	3	4	
3,6	3,8	4,2	5,0	5,8	5,2	4,2	5,0	4,3	4,2	**4,59**

II. Schleier neben CoK α

2	4	0	4	1	2	2	5	4	2	
4	1	3	3	3	0	1	1	2	2	
2	2	4	2	0	0	2	1	3	3	
0	4	1	2	4	1	3	4	3	1	
3	4	1	2	1	3	2	1	4	2	
3	0	2	3	1	2	0	0	2	1	
1	4	2	2	1	2	0	2	1	3	
2	3	2	4	3	1	0	0	1	3	
2	1	1	4	3	2	2	2	4	3	
2	4	1	0	2	4	2	1	1	3	
2,1	2,7	1,7	2,6	1,9	1,7	1,4	1,7	2,5	2,3	**2,06**

II. Linie CoK α

5	1	7	6	6	4	2	3	7	2	
6	4	8	7	4	6	4	6	2	5	
5	1	5	4	6	5	2	8	8	4	
6	4	5	4	6	7	6	8	9	4	
5	1	6	4	5	3	4	8	4	7	
4	5	4	4	2	6	4	4	5	5	
3	5	6	5	4	4	4	2	7	2	
3	3	8	5	5	6	7	4	3	4	
3	6	6	5	5	7	4	7	6	4	
4	7	7	5	6	3	5	6	4	3	
4,4	3,7	6,2	4,9	4,9	5,1	4,2	5,6	5,5	4,0	**4,85**

Digitized by Google

die stärkste Linie an der Grenze der sicheren Auszählbarkeit liegt (etwa 14 Körner in 144 μ^2) In diesem Sinne ist die Aufnahme Nr. 7 (Tab. II, S. 211) verhältnismäßig gut. Auch die Aufnahme Nr. 4 ist nicht ungünstig, doch sind die beiden Linien FeKα und

Schwärzungskurven der Aufnahme 6 (Tabelle II).

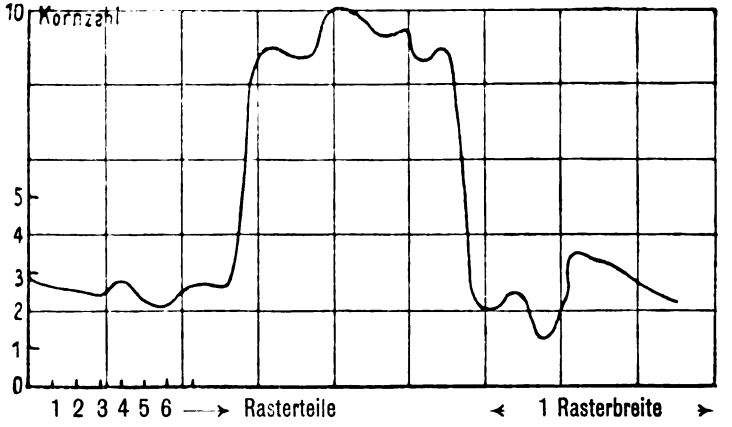


Fig. 1. Schwärzungskurve von FeKα und Schleier.

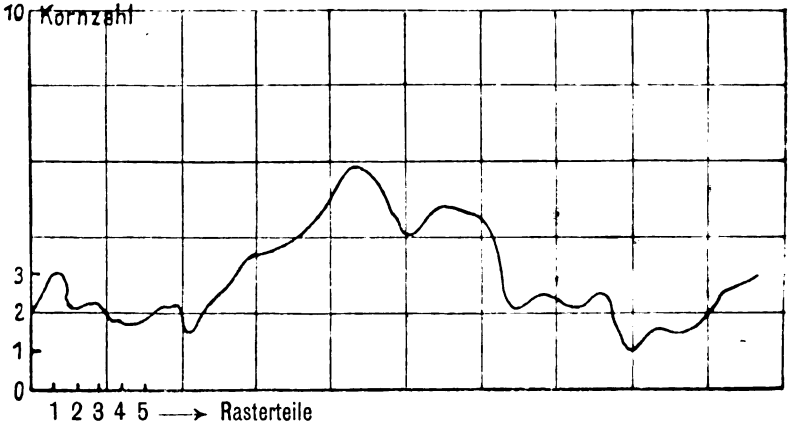


Fig. 2. Schwärzungskurve von CoKα und Schleier.

CoKα hier erheblich überexponiert. Die Aufnahme Nr. 6 ist durchgehends gut auszählbar, doch hätten die Linien im Ver-

Digitized by Google

Tabelle II.

Analysenergebnisse. (Die Zahlen geben die Silberkörner in 144 μ^2 an.)

Versuch Nr.	Belichtung	Mittlere Schleierdichte um FeKα	Mittlere Schwärzung um FeKα (Linie)	Intensität von FeKα	Mittlere Schleierschwärzung um CoKα	Mittlere Schwärzung von CoKα	Intensität von CoKα	Atomprocente nach Röntgenanalyse		Atomprocente nach gravimetr. Analyse		Ausgezählte Schicht des doppelt gegossenen Films	Bemerkungen
								Fe %	Co %	Fe %	Co %		
1	Transformator 5 Min. $1{,}3.10^{-3}$ A.	2,81	5,35	2,54	2,67	8,76	6,09	29,4	70,6	27,7	72,3	schwach belichtete	Linien unterexponiert
2	Induktor 8,5 Min.	5,35	9,99	4,64	4,84	10,36	5,52	45,7	54,3	48,4	51,6	schwach belichtete	
3	Transformator 10 Min. 2.10^{-3} A.	4,26	10,74	6,48	3,93	9,93	6,00	51,9	48,1	48,4	51,6	schwach belichtete	
4	Transformator 12 Min. 4.10^{-3} A.	4,78	17,88	13,10	4,49	17,94	13,45	49,3	50,7	48,4	51,6	schwach belichtete	Linien überexponiert
5	Transformator 5 Min. 2.10^{-3} A.	6,09	11,40	5,31	5,90	8,17	2,27	70,1	29,9	73,9	26,1	stark belichtete	
6	Transformator 5 Min. 2.10^{-3} A.	2,50	9,10	6,60	2,12	4,72	2,60	71,8	28,2	73,7	26,1	schwach belichtete	
7	Transformator 7 Min. $1{,}3.10^{-3}$ A.	2,77	16,64	13,87	2,73	7,78	5,05	73,3	26,7	73,9	26,1	schwach belichtete	

Digitized by Google

hältnis zum Schleier und auch absolut stärker erregt werden müssen. In Versuch Nr. 1 sind die Linien als unterexponiert zu bezeichnen. Die Festhaltung einer hohen Betriebsspannung ist durch Gasentbindung aus der Analysensubstanz erschwert, die am stärksten beim Anlassen der Röhre auftritt und darum bei den sehr kurzen Belichtungszeiten ins Gewicht fällt. Obschon jeder der mitgeteilten Aufnahmen ein angebbarer und wahrscheinlich weitgehend abstellbarer Mangel anhaftet, stimmen die analytischen Ergebnisse doch mit den gravimetrisch gefundenen in vier Fällen genauer als um 2 Proc. überein.

Durch weitere Ausbildung der Methode wird es ziemlich sicher möglich sein, die Übereinstimmung weiterzutreiben. Der Wert dieser Methode könnte darin bestehen, daß sie mit denselben geringen Schwierigkeiten wie in dem vorliegenden Falle auch auf die analytisch gar nicht unmittelbar zu bestimmenden Elemente[1]) anwendbar wäre, und daß sie zu ihrer Ausführung weder einer kostspieligen Transformatoranlage noch eines besonderen Photometers bedarf, sondern daß außer dem Röntgenspektrographen nur noch ein mittelgroßer Funkeninduktor und ein Mikroskop erforderlich sind.

Der Direktion der Agfa und insbesondere Herrn Professor Dr. Eggert danken wir für die Förderung der Arbeit durch Überlassung von photographischem Spezialmaterial.

[1]) Fraktionierungsverfahren seltener Erden werden demnächst nach dieser Methode verfolgt werden.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Wasserstoffpersulfide;

von *Ortwin von Deines.*

[Mitteilung aus dem Phys.-chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 10. November 1924.)

Die Möglichkeit der Reduktion von schwefliger Säure ist in vieler Hinsicht untersucht worden und führte fast stets zu hydroschwefliger Säure bzw. deren Salzen. In diesem Falle wurde untersucht, wie sich gasförmiges und auch in Wasser gelöstes Schwefeldioxyd bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure verhielten. In beiden Formen lieferte es gleiche Endprodukte. In etwa 50-proz. unterphosphorige Säure wurde gasförmiges Schwefeldioxyd eingeleitet. Die Reaktion verläuft unter ziemlicher Wärmetönung, denn bei mäßiger Geschwindigkeit des SO_2-Stromes stieg die Temperatur bis auf ungefähr 50°, wobei eine starke Trübung der Reaktionsflüssigkeit eintrat. Nach längerem Einleiten bemerkt man die Abscheidung öliger Tropfen, die im weiteren Verlauf zu Boden sinken und sich dort zu einem das Glas nicht benetzenden gelben Öle vereinigen. Das erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich mit Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen Lösungsmitteln z. T. aus schütteln, während ein anderer Teil ungelöst bleibt. In der Reaktionsflüssigkeit verbleibt suspendierter, fein verteilter Schwefel. Die nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdunsten des Chloroforms erhaltenen Reaktionsprodukte stellen rohes Wasserstoffpersulfid dar, ähnlich, wie es bisher Bloch und Höhn[1]) und andere Autoren auf verschiedenen Wegen erhalten haben. Das Produkt läßt sich in derselben Weise, wie es Bloch und Höhn getan haben, fraktionieren und in einzelne Komponenten zerlegen. Der Rest des in Äther und Chloroform nicht lösbaren Reaktionsprodukts stellt sich als ein Persulfid dar, in dem sehr große Mengen von Schwefel gelöst sind, was durch seinen Zerfall in Schwefelwasserstoff und rhombischen Schwefel erwiesen wird. Interessant ist, daß, bevor sich das Persulfid aus dem organischen Lösungsmittel ausscheidet, zumal, wenn dieses länger gestanden hat, monokliner Schwefel krystallisiert, der

[1]) B. 41, 1961 (1908).

Digitized by Google

mit dem monoklinen monosymmetrischen β-Schwefel (Muthmanns III. Modifikation) identisch sein dürfte. Maquenne[1]), Sabatier[2]) und Gernez[3]) fanden ebenfalls diese Art des Schwefels, waren aber über seine Form verschiedener Ansicht. Einwandfrei beobachtet wurde unter dem Mikroskop das Auftreten von im Anfang kleinen, perlmutterglänzenden, strahligen, durchsichtigen Blättchen, die sehr schnell zu Büscheln monokliner Nadeln wuchsen und dann rasch opak wurden durch Umwandlung in rhombischen Schwefel. Weiter sich abscheidender Schwefel krystallisierte nunmehr in rhombischer Form an den Kanten der pseudomonoklinen Aggregate an. Die perlmutterartig glänzenden, stark irisierenden Blättchen zu erhalten, gelang besonders dann, wenn schon während der Reduktion die wäßrige Reaktionslösung mit Äther überschichtet war. Dabei verdampfte ein Teil des Äthers, und der sich dabei abscheidende Schwefel trat stets in monokliner Form und oft in den beschriebenen perlmutterartigen Blättchen auf.

[1]) C. r. **100**, 1499 (1885). [2]) C. r. **100**, 1346 (1885).
[3]) C. r. **100**, 1584 (1885).

(Geschlossen am 25. November 1924.)

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

XVIII. Abhandlung: Die anomale Rotationsdispersion bei Ketonen;

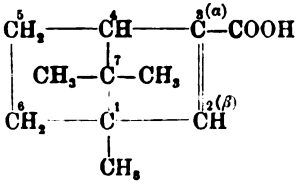
von *E. Kopp.*

Mit 2 Figuren im Text.

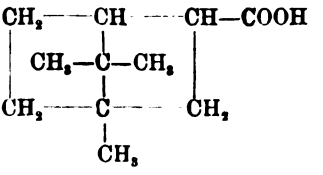
(Eingelaufen am 1. Oktober 1924.)

In der vorliegenden Untersuchung haben wir es mit einer kleinen, wohl definierten Gruppe von Verbindungen zu tun, die sich von einer ungesättigten und der dazu gehörigen gesättigten Form einer cyclischen Verbindung, von genau bekannter Konstitution ableiten: Säuren und ihre Ester, Ketone und Benzylidenverbindungen. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung sind nach mehreren Richtungen hin wichtig geworden.

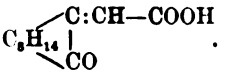
Formel I:
Bornylencarbonsäure



Formel III:
Camphancarbonsäure



Formel Ia:
Methylencampher-carbonsäure



Reihe der Bornylencarbonsäure (I).[1])

Die Abkömmlinge des Bornylens zeichnen sich alle durch starke optische Drehung aus. Wir haben es hier zweifellos mit dem Einfluß der Doppelbindung auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome zu tun. Vergleicht man damit die Drehung der Methylencampherderivate, z. B. der Methylencamphercarbonsäure (Ia), so sind dort die Drehungen allerdings noch bedeutend stärker

[1]) Die römischen Zahlen gehören zu Tabelle I, die arabischen zu Tabelle II.

Digitized by Google

(Bornylencarbonsäure $[\alpha]_D = 147{,}54^0$, Methylencamphercarbonsäure $[\alpha]_D = 182{,}29^0$). In dieser letzteren haben wir eben noch die optisch sehr wirksame Konjugation der Doppelbindungen.

Tabelle der Mittelwerte.

	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_a	λ_0^2	P. R. D.
Bornylenderivate	2,074	639,4	0,0550	150,4
Methylencampherderivate .	2,81	598,0	0,0899	179,3

Beide Klassen von Verbindungen zeigen ganz normale Rotationsdispersion. Die Kurven der Rot. Disp. der Bornylenderivate sind, wie aus dieser kleinen Zusammenstellung hervorgeht, mehr nach rechts verschoben, wie das bei weniger stark drehenden Körpern der Fall sein muß, also größeres λ_a und kleineres λ_0^2; das heißt also: in den polarimetrischen Meßbereich gelangte der flachere Teil der Kurve (Hyperbel) mit den größeren Wellenlängen gegen das rote Ende des Spektrums. Deswegen kleineres λ_0^2, weil die Asymptote näher gegen die X-Achse verschoben ist. Bei den Methylencampherderivaten gelangt der steilere Ast der Kurve mit den kleineren Wellenlängen des Spektralbereichs in das Meßgebiet.

Reihe der Camphancarbonsäure (III).

Die Camphancarbonsäure, das Reduktionsprodukt der Bornylencarbonsäure, und ihre Ester drehen bedeutend schwächer (80—100°) als die entsprechenden Verbindungen jener Säure. Das wird in erster Linie auf das Verschwinden der Doppelbindung zurückzuführen sein. Man darf aber bei derartigen Reduktionen nie außer Acht lassen, daß wie das gerade hier der Fall ist, ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom B in der α- oder 3-Stellung entsteht, und, da wir bereits schon von einem optisch aktiven Komplex ausgehen, den wir mit + A bezeichnen wollen, zwei neue Formen auftreten können, die wir (+ A + B) und (+ A — B) nennen können. Es läßt sich hier natürlich nicht feststellen, welche von den beiden Ursachen den starken Drehungsrückgang bewirkt, ob das Verschwinden der Doppelbindung, oder die Bildung der Form (+ A — B). Wir dürfen

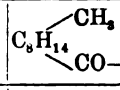
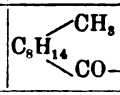
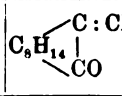
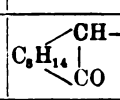
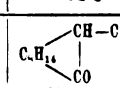
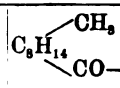
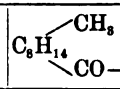
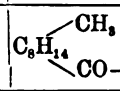
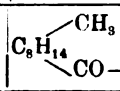
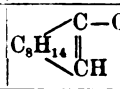
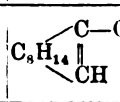
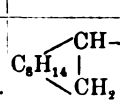
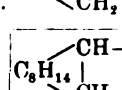
Digitized by Google

Tabelle I.

	B = Benzol, A = Alkohol	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_α	λ_0^2	P.R.D.	
I.	C_6H_{14} C—COOH ‖ CH	A	139,89	2,077	639,2	0,05402	150,30	
		B	147,54	2,093	635,6	0,05827	153,42	
II.	C_6H_{14} C—$COOC_2H_5$ ‖ CH	—	118,09	2,062	640,0	0,05292	147,90	
III.	C_6H_{14} CH—COOH | CH_2	A	56,00	1,957	669,2	0,03829	122,1	
IV.	C_6H_{14} CH—$COOC_2H_5$ | CH_2	—	58,92	1,986	662,8	0,03897	130,85	
		B	59,03	1,981	662,0	0,03572	126,57	
V.	C_6H_{14} CH—COOH | CHOH	A	45,00	2,032	647,4	0,04678	140,04	
VI.	C_6H_{14} CH—$COOC_2H_5$ | CHOH	—	44,88	2,027	652,7	0,05018	146,21	
VII.	C_6H_{14} C—CO—CH_3 ‖ CH	—	148,66	1,778	735,4	−0,01149	—	
VIII.	C_6H_{14} C—CO—C_2H_5 ‖ CH	—	148,51	1,823	717,4	0,00177	30,11	
IX.	C_6H_{14} CH—CO—CH_3 | CH_2 rein	—	9,89	0,339	—	—	—	total anomal
	Gemisch	—	30,55	1,586	872,3	−0,2002	—	
IX a.	rein	—	82,14	2,087	637,5	0,05692	152,08	normal
	Gemisch	—	58,35	1,889	693,7	0,0179	92,9	
X.	C_6H_{14} CH—CO—C_2H_5 | CH_2	—	39,86	1,781	733,3	−0,01321	—	
XI.	C_6H_{14} CCOCH : CH—C_6H_5 ‖ CH	A	175,50	2,065	642,9	0,05461	150,23	
XII.	C_6H_{14} CH—COCH:CH—C_6H_5 | CH_2	B	78,00	2,074	640,1	0,05529	150,51	
		B	77,59	2,081	639,9	0,05701	152,79	
		B	76,74	2,084	638,5	0,05741	153,00	
XIII.	C_6H_{14} CH . CH_2 . OH | CH_2	—	19,73	1,907	687,4	0,02247	103,03	

Digitized by Google

Tabelle II.

1.	 [1]	schwach anomal	λ_0^2 negativ
2.	 [1]	normal	
3.	 [2]	anomal	Relative Anomalie P. R. D. 28 zu hoch λ_α ca. 40 zu groß
4.	 [2]	normal	
5.	 [1]	normal	
6.	 [2]	anomal	Totale Anomalie
7.	 [1]	anomal	viel schwächer als 6 λ_0^2 negativ, sehr großes λ_α
8.	 [1]	normal	
9.	 [1]	anomal	sehr großes λ_0^2 sehr kleines λ_α
10.		anomal	negatives λ_0^2
11.		anomal	weniger stark λ_0^2 positiv P. R. D. viel zu klein
12. 12a.		anomal Fall II: normal	totale Anomalie in einem Fall im Fall II: normal
13.		anomal	negatives λ_0^2

[1]) Diese Annalen **428**, 181 (1922), H. Rupe u. A. Jäggi.
[2]) Helv. chim. acta I, S. 317 (1918), H. Rupe, M. Werder u. K. Takagi.

Digitized by Google

14.	$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\ \vdots\\ C:CH-CO-C_6H_5\end{cases}$ [1]	normal	
15.	$C_8C_{14}\begin{cases}CH_3\\ \vdots\\ CH-CH_2-CO-C_6H_5\end{cases}$ [1]	normal	
16.	$C_8H_{14}\begin{cases}CH_3\\ \vdots\\ CO-C\equiv C-C_6H_5\end{cases}$ [1]	anomal	starke Anomalie

vielleicht annehmen, daß beides zusammen wirkt. Die Kurve der Rot. Disp. (Siehe die kleine Tabelle unten) ist hier viel stärker nach rechts verschoben als die der Bornylenderivate; größeres λ_α, kleineres λ_0^2. Im übrigen zeigen die Körper normale Rot. Disp.[2])

Borneolcarbonsäure und Ester.

Borneolcarbonsäure (V) und Ester (VI) zeigen normale Rot. Disp.[3]) Die Lage der Kurve der Rot. Disp. im Koordinatensystem ist nicht wesentlich verschieden von der der Camphancarbonsäure. P. R. D. differiert natürlich etwas, weil hier ein weiteres neues asymmetrisches C-Atom bei 2 (β) entstanden ist.

Vor kurzem hat Herr Fr. Vonäsch in unserem Laboratorium[4]) Ester der Bornylen- und Camphancarbonsäure mit einer Reihe von aliphatischen Alkoholen dargestellt. Die große erfreuliche Übereinstimmung der Konstanten beweist, daß wir diese als ganz sicher auffassen können.

I. H. Rupe & E. Kopp	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Bornylenderivate	2,074	639,4	0,0550	150,4
Camphanderivate	1,975	664,7	0,0360	126,5
II. H. Rupe & F. Vonäsch				
Ester der Bornylencarbonsäure	2,076	640,6	0,0558	151,3
Ester der Camphancarbonsäure	1,971	667,0	0,0362	126,1

[1]) H. Rupe & K. Glenz, diese Annalen **436**, 191 (1924).

[2]) Reziproke spez. Drehung als Funktion von λ^2 aufgetragen gibt gerade Linien.

[3]) Beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ f. λ^2 zeigt Borneolcarbonsäure eine kleine Abweichung von der Geraden, sie ist aber viel zu unbedeutend, als daß auf eine Anomalie geschlossen werden dürfte.

[4]) Noch unveröffentlichte Arbeit.

Digitized by Google

Ketone.

Die optisch aktiven Ketone nehmen seit längerer Zeit in besonderem Maße unsere Aufmerksamkeit in Anspruch, finden wir hier doch häufig ganz eigentümliche Verhältnisse. Z. B. weitgehende Anomalien, dann aber auch wieder normales Verhalten, wo dieses kaum zu erwarten gewesen wäre. Auch die in dieser Arbeit beschriebenen Ketone verdienen besonderes Interesse.[1]) Die spez. Drehungen des *Methyl-* und *Äthylbornylenketons* (VII u. VIII) sind fast dieselben. Auf die absolute Drehung haben die Alkyle, wie schon oft festgestellt, einen sehr geringen Einfluß, dafür aber zeigen beide Ketone eine Anomalie der Rot. Disp. Sie ist beim Methylderivat sehr stark ausgeprägt, mit negativem λ_0^2 und deshalb imaginärem P.R.D. Sie ist beim Äthylderivat weniger stark, aber auch dort sind λ_a und λ_0^2 noch sehr von den normalen Zahlen abweichend, da diese für λ_a etwa 640 und für λ_0^2 0,055 betragen.

Etwas ganz ähnliches finden wir bei den *Camphanketonen.* Unter diesen ist ein *Methylderivat* (dargestellt aus dem Säurechlorid mit Zinkmethyl, Formel IX; Nr. 12 der Tabelle II), welches sogar eine totale Anomalie der Rot. Disp. besitzt, denn seine Kurve geht über ein Maximum; während das entsprechende *Äthylderivat* (Formel X; Nr. 13 der Tabelle II) zwar noch stark anomal dispergiert, ohne indessen total anomal zu sein. Was hier zunächst auffällt, ist der große Unterschied in der Wirkung der Methyl- und Äthylgruppe. Der Einfluß der ersteren ist in Verbindung mit der Ketogruppe häufig ebenso stark, wie der der Phenylgruppe. Es ist früher schon einmal ein solcher Fall aufgefunden worden, der damals ohne Analogie war. Das Campholmethylketon (Nr. 1)[2]) besitzt ebenfalls eine Anomalie der Rot. Disp. (negatives λ_0^2), währenddem das entsprechende Äthylderivat (Nr. 2) normal dispergiert. In den schönen Untersuchungen von Meerwein, Auwers, v. Braun und Skraup[3])

[1]) Wir legen besonderen Wert darauf, daß in dieser Abhandlung die wichtigsten Verbindungen alle in Substanz polarisiert werden konnten, so daß der oft schwierig zu beurteilende Einfluß des Lösungsmittels ganz wegfällt.

[2]) A. **428**, 181 (1922).

[3]) Auwers, B. **57**, III, 1051 (1919); Skraup, A. **419**, 1 (1919); Meerwein, A. **419**, 121 (1919); v. Braun, B. **56**, 2165 (1923); C. **1923**, III. 1521; A. **436**, 299 (1924).

Digitized by Google

ist neuerdings gezeigt worden, daß die Methylgruppe eine größere Haftfestigkeit besitzt als die Äthylgruppe, oder mit andern Worten, daß sie von dem C-Atom, mit dem sie verbunden ist, mehr Valenz beansprucht, und ganz ähnlich wirkt ja auch die Phenylgruppe. Hier finden wir auf optischem Gebiet eine Parallele, und die starke Beeinflussung des asymmetrischen C-Atomes wäre also in erster Linie bedingt durch einen gewissen Mangel an Affinität am C-Atom der Carbonylgruppe $\left(\begin{matrix} R-C-CH_3 \\ \| \\ O \end{matrix}\right)$, so daß weniger Valenz zur Bindung des Sauerstoffatoms vorhanden wäre, am Sauerstoffatom dafür aber noch Restaffinitäten disponibel wären.

Ein Blick auf die Tabelle II der bisher von uns optisch untersuchten Ketone zeigt, daß es darin weit mehr Verbindungen von anomaler als normaler Rot. Disp. gibt. Man wird hier verschiedene Typen auseinanderhalten müssen, so z. B. das *Camphorylidenaceton* Nr. 3[1]), das eine relative Anomalie[2]) besitzt, bedingt durch den oft betonten Einfluß einer Häufung von ungesättigten Resten auf den asymmetrischen Komplex; denn bei der Reduktion zum Camphoylaceton (Nr. 4) verschwindet diese Wirkung, der reduzierte Körper zeigt normale Rot. Disp. Aber trotzdem liegt hier nicht nur die Wirkung der $\begin{matrix} C=C \\ | \\ C=O \end{matrix}$-Gruppe vor, denn der Benzylidencampher

$$C_8H_{14}\begin{matrix} C=CH-C_6H_5 \\ | \\ C=O \end{matrix}$$

zeigt vollkommen normales Verhalten. Es tritt also auch hier wieder die besondere Wirkung der R—C:O-Gruppe zutage. Des ferneren kann man zusammen vergleichen die Ketone Nr. 1 u. 2; 6, 7, 8 u. 9; 10, 11, 12 u. 13. Hier bewirkt nicht nur die $CO-C_6H_5$-Gruppe eine Anomalie der Rot. Disp., sondern auch die $CO-CH_3$-Gruppe. Die Unterschiede sind deutlich, aber nur graduell, und nicht nur tritt diese Erscheinung ein, wenn diese Radikale eine der 4 Gruppen eines asym-

[1]) H. Rupe, M. Werder u. K. Takagi, Helv. chim. Acta I, 309 (1918).

[2]) Vgl. über diese F. Bürki, Helv. chim. Acta VII, 759 (1924).

Digitized by Google

metrischen C-Atomes bilden (wie in 1, 6, 12 u. 13), sondern auch in den beiden Bornylenketonen (10 u. 11), wo dies nicht der Fall ist. Ferner sieht man, daß das Verschwinden der Doppelbindung in den beiden Bornylenketonen keineswegs die Anomalie zum Verschwinden bringt, denn die entsprechenden Ketone des Camphans zeigen, mit Ausnahme des einen der beiden Methylketone, das vollkommen normal dispergiert, eine noch stärker ausgeprägte anomale Rot. Disp. Besonders bemerkenswert ist, daß auch in der Bornylen- und Camphanreihe die Äthylketone nicht normal dispergieren, wenngleich das anomale Verhalten in ihnen deutlich abgeschwächt erscheint. Eine Erklärung für das höchst interessante Verhalten dieser Ketone läßt sich zweifellos nicht von einem einzigen Gesichtspunkt aus finden. Es müssen hier verschiedene Faktoren zusammentreten, damit diese Erscheinung auftritt. Diese Faktoren sind:

1. Bei diesen Körpern mit mehreren asymmetrischen C-Atomen können zwei verschiedene Formen entstehen, die entgegengesetztes Vorzeichen haben und verschieden verlaufende Kurven und deshalb verschiedene Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$. Jeder der aktiven Komplexe besitzt seine eigene Rotationsdispersionskurve. Die Resultante aus diesen ist die aus den experimentellen Messungen sich ergebende Kurve, welche dann eben unter bestimmten Umständen innerhalb bestimmter Grenzen eine Anomalie besitzen kann. So z. B. zeigt der *d-β-Camphersulfosäure-l-Menthylester* von Tschugaeff[1]) anomale Rot. Disp., während der *l-β-Camphersulfosäure-l-Menthylester* normal dispergiert. Eine ähnliche Kombination haben wir im *Tri-phenylmethylaminocampher*[2]), der eine totale Anomalie der Rot. Disp. besitzt.[3])

[1]) L. Tschugaeff, B. 44, II, 2029 (1911).

[2]) H. Rupe u. H. Schmid, Helv. chim. acta V, 437 (1922).

[3]) Wenn diese Auffassung richtig ist, dann dürfen Körper mit einem asymmetrischen C-Atom keine Anomalie der Rot. Disp. besitzen. In einem vor der schweizerischen chem. Gesellschaft im März 1922 in Freiburg in der Schweiz und im April 1922 vor der Vereinigung südwestdeutscher Chemiedozenten in Freiburg im Breisgau gehaltenen Vortrage, ist der eine von uns auf diesen Fall eingetreten und hat gezeigt, daß Piccard und Kenyon (J. chem. Soc. 105, 1115 (1914) im optisch aktiven Naphthylmethylcarbinol einen Körper gefunden haben, der eine anomale Rot. Disp. besitzt,

Digitized by Google

2. Kommt dazu die spez. Wirkung der $CO—CH_3$ und der $CO-C_6H_5$-Gruppe und unter besonders günstigen Umständen kann auch noch die $CO—C_2H_5$-Gruppe diese Wirkung besitzen, wenn sie auch stets viel geringer ist als die der $CO—CH_3$-Gruppe (vgl. das oben über die Haftfestigkeit und Valenzbeanspruchung Gesagte). Wenn diese Radikale eine der vier Gruppen eines asymmetrischen C-Atomes bilden, so kann ihre Wirkung eine ganz bedeutende werden, wie im Falle des *Phenylcampholketones* Nr. 6[1]), notwendig ist das indessen nicht, wie mehrere der anderen Beispiele zeigen. In dem sehr interessanten Fall des durch katalytische Reduktion aus dem Bornylenketon entstandenen *Methylcamphanketon* (Formel IXa; Nr. 12a d. T. II), welches eine vollkommen normale Rot. Disp. aufweist, sind offenbar diese beiden Bedingungen nicht eingetroffen. Bei der Reduktion des Bornylenderivates ist in der Stellung -3- ein neues asymmetrisches C-Atom entstanden. Es sei der Komplex des Bornylens mit + A bezeichnet, das neue asym. C-Atom mit B, so können zwei neue Formen entstehen: (+ A + B) und (+ A − B). Offenbar bildet sich hier überwiegend die Form (+ A + B) mit sehr starker Rechtsdrehung (Formel IXa), und die experimentell gewonnene Resultante der Kurve verläuft hier durchaus normal (wie beim Tschugaeffschen l-β-Camphersulfosäure-l-Menthylester). Daß in kleinerer Menge auch die Form (A − B) sich bildete, bewies die Untersuchung der Mutterlauge von der Krystallisation dieses Körpers,

allerdings nur unter ganz bestimmten Bedingungen, unter 10°, in einem kleinen Intervall von einigen Graden. Aus diesem letzteren Grunde scheint es doch fraglich zu sein, ob man diesen Fall gegen die oben erwähnte Auffassung heranziehen kann.

In neueren Arbeiten hat dann Piccard, zusammen mit Kenyon, Hunter, Phillips u. Nicol (Soc. 123, 1—44 (1923) gezeigt, daß bei Estern und Äthern von sekundären Alkoholen mit einem asymmetrischen C-Atom Anomalien auftreten können, wenn bei aliphatischen Ketten Spiralbildung eintritt und dabei die Wirkung der 1—5-Stellung sich zu erkennen gibt (also eine Art Ringschließung). Diese Wirkung zeigt sich hier in erster Linie in kleinen Abweichungen von der spez. Drehung, weniger in der Rot. Disp. [vgl. auch H. Rupe u. Wolfsleben, A. 395, 134 (1913)]. Das ist natürlich eine ganz besondere Art von Anomalie, welche mit der in unserer Arbeit behandelten nicht direkt verglichen werden kann. Wir hoffen selbst in Kürze weitere Beiträge zu dieser Art von Anomalie bringen zu können.

[1]) H. Rupe u. A. Jäggi, A. 428, 164 (1922).

Digitized by Google

in der ein viel weniger stark drehendes Keton von anomaler Rot. Disp. aufgefunden werden konnte (IXa Gemisch).

Eine ähnliche Wirkung wie $CO—CH_3$ und $CO—C_6H_5$ dürfte auch die Gruppe $—CO—C\equiv C—C_6H_5$ haben[1]), wie das die anomale Rot. Disp. des Körpers Nr. 16 zeigt.

Die Tatsache, daß dasselbe Methylketon in einer normal und einer ganz anomal dispergierenden Form auftritt beweist aufs klarste, daß zur Entstehung einer anomal dispergierenden Substanz diese beiden Bedingungen erfüllt sein müssen; ist die eine, das Auftreten von zwei Formen mit verschieden verlaufenden Kurven mit entgegengesetztem Vorzeichen nicht erfüllt, so genügt die Anwesenheit der andern, hier der $CO—CH_3$-Gruppe nicht.[2])

Der Verlauf dieser beiden Kurven läßt sich aus den polarimetrisch gefundenen Daten berechnen. In den beiden festen reinen Camphanmethylketonen (IX und IXa) sind die beiden asymmetrischen Komplexe A und B untereinander gleich. Aus den gefundenen Drehungen lassen sich die Größen für A und für B folgendermaßen berechnen:

$$\text{I. } (+A+B)+(+A-B)=2A$$
$$\text{II. } (+A+B)-(+A-B)=2B.$$

	C	D	Hg	F
Anomales, festes Keton Formel IX: $(+A-B)$ gef. $[\alpha]_\lambda$	9,74°	9,89°	8,79°	3,30°
Normales festes Keton Formel IXa: $(+A+B)$ gef. $[\alpha]_\lambda$	63,75	82,14	98,62	133,03
Für A ber. $[\alpha]_\lambda$	36,74	46,01	53,70	68,16
Für B ber. $[\alpha]_\lambda$	27,00	36,12	44,91	64,86

[1]) H. Rupe u. K. Glenz, A. **436**, 184 (1924).

[2]) Als diese Abhandlung schon geschrieben war, erfuhren wir aus der Septembernummer des chem. Centralblattes von einer sehr wichtigen Arbeit von Lowry u. Cutter, Journ. chem. Soc. 125, 1465 (1924) über die Ursachen der anomalen Rot. Disp. der Weinsäure. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß in dieser Verbindung 2 Kurven, die einer Rechts- und einer Linksweinsäure sich überdecken [vgl. C. r. 178, 951 (1902)]; Patterson u. Buhanan, Journ. 125, 1475 (1924) halten es für unrichtig, hier eine optische Superposition anzunehmen; in unserem Falle erlaubte uns der glückliche Umstand, daß es uns gelang, die beiden Formen $(+A+B)$ und $(+A-B)$ rein darzustellen, die Methode der optischen Superposition mit Erfolg anzuwenden. Vgl. auch die Mischungsrechnung auf S. 238.

Digitized by Google

Daraus ergeben sich die Dispersionskoeffizienten für A und B zu:

$$A: \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c} = 1{,}855: \qquad B: \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c} = 2{,}396.^{1})$$

Die beiden folgenden graphischen Darstellungen (Fig. 1 und 2) geben ein Bild von den nach Gleichung I und II berechneten Kurven A und B, sowie deren experimentell bestimmten Resultanten (+ A − B und (+ A + B). In Fig. 1 sind die beiden berechneten Kurven positiv verlaufend aufgetragen, die Resultante ist dann natürliche Kurve A + B, welche dem normal dispergierenden, stark drehenden Körper

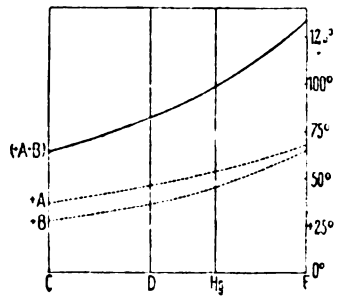


Fig. 1.

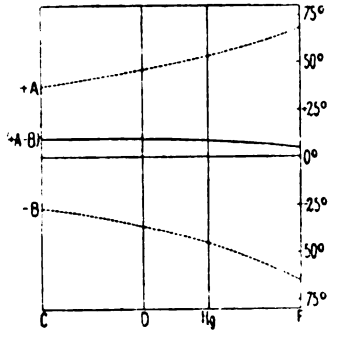


Fig. 2.

angehört. In Fig. 2 ist die berechnete Kurve für A positiv, für − B aber negativ verlaufend aufgetragen, die Resultante ist die Kurve (+ A − B), die total anomal verläuft, dies ist die Kurve der Rot. Disp. des Ketones mit schwacher Drehung.

Benzylidenderivate (Formel XI u. XII).

Besonders bemerkenswert sind die Ergebnisse der polarimetrischen Messung der Benzylidenderivate der Methylketone. Sie zeigen alle *vollkommen normale Rot. Disp.* Das Benzylidenbornylenmethylketon (XI) besitzt eine sehr starke Drehung,

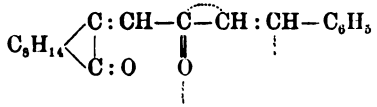
---

[1]) In dem für das reine, normale Methylketon gefundenen Quotienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c} = 2{,}08$ stecken diese beiden Quotienten. Man sieht auch, daß die beiden Kurven ganz verschieden sind.

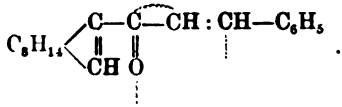
Digitized by Google

die für die D-Linie etwa 100° stärker ist als die der Camphanderivate. Der kräftige Einfluß der cyclischen Doppelbindungen macht sich hier in hervorragender Weise geltend. Aber nicht nur zeigen diese Körper in optischer Beziehung ein durchaus normales Verhalten, sondern das Auffallendste ist, daß die Benzylidenderivate Nr. XII der beiden Camphanketone (IX und IXa), welche sich nicht nur durch ihre Drehung, sondern auch durch die Schmelzpunkte ihrer Oxime und Semicarbazone deutlich unterscheiden, genau identisch geworden sind. Sowohl ihre spez. Drehung als ihre Schmelzpunkte stimmen vollkommen überein. Glücklicherweise besitzen wir für diese Erscheinung schon einen Analogiefall; das *Benzylidenderivat* des anomal dispergierenden *Camphorylidenacetons*[1]) (3) hat ganz normale Rotationsdispersion. Wir haben es hier also nicht mehr mit vereinzelten Fällen zu tun. Zur Erklärung dieser höchst auffallenden Tatsache stellen wir folgende Hilfshypothese auf. Betrachtet man die Formel dieser Körper, so sehen wir, daß wir in ihnen eine fortlaufende Konjugation von Doppelbindungen haben.

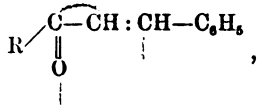
Benzylidenderivat des Camphorylidenacetons (Formel Nr. 3)



Benzylidenderivat des Bornylenmethylketons (Formel XI)



Es genügt vollkommen, wenn wir annehmen, daß nach der Thieleschen Theorie die hier vorliegenden Partialvalenzen sich in der bekannten Weise abgesättigt haben, wodurch die spez. Wirkung der CO—CH_3-Gruppe verschwindet. Vielleicht genügt schon das Heranziehen einer einfachen Konjugation



sonst aber der sämtlichen Doppelbindungen. Auf alle Fälle verschwindet dadurch die besondere Wirkung der Ketogruppe und dadurch eine der beiden Ursachen, durch welche eine Ano-

[1]) H. Rupe, M. Werder u. K. Takagi, Helv. chim. acta I, 318 (1918).

Digitized by Google

malie der Rot. Disp. bewirkt wird. Es bleibt noch die Erklärung der Tatsache, daß die beiden verschiedenen Methylencamphanketone ein und dasselbe Benzylidenderivat liefern. Hier genügt die Annahme der Aufhebung der Wirkung der $CO—CH_3$-Gruppe nicht, denn dann blieben immer noch die beiden Systeme (+ A + B) und (+ A − B) (vgl. oben), die verschieden sein müßten, sowohl was die spez. Drehung betrifft, als auch Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. Hier kommt man nun nicht über die weitere Annahme weg, daß vielleicht unter dem Einfluß der Alkalilauge, die bei der Kondensation verwendet wurde, eine Umwandlung des Systems (+ A − B) in (+ A + B) eingetreten ist. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß auch Ausnahmen vorkommen können. So hat das von dem schwach anomalen Campholmethylketon Nr. 1 sich ableitende Benzylidenderivat ebenfalls eine anomale Rot. Disp. In diesem Falle wäre es also bei der Synthese des Körpers nicht zu einer Umlagerung gekommen, sondern die beiden Kurven haben ihren verschiedenen Verlauf behalten.

Experimentelles.

Borneolcarbonsäure.

Die Reduktion der Camphocarbonsäure zur Borneolcarbonsäure geschah elektrolytisch nach der schönen Methode von Bredt.[1])

Cis-trans-borneolcarbonsäure und Ester (V u. VI). Die bei der Elektrolyse erhaltene Borneolcarbonsäure stellt ein Gemisch von mindestens zwei stereoisomeren Säuren vor. Sehr bequem läßt sich daraus die Cis-trans-Säure vom Schmelzp. 171° isolieren.

Polarisation.

In Alkohol		C	D	Hg[2])	F
Rohr = 1 dm	α_λ	2,87°	3,71°	4,42°	5,83°
p_4^{20} = 10,0%	$[\alpha]_\lambda^{20}$	34,81	45,00	53,57	70,75
d_4^{20} = 0,8244	$[M]_\lambda$	69,00	89,19	106,17	140,23

[1]) Bredt, A. 348, 199 (1903); 366, 1 (1909).
[2]) λ = 546,3.

Digitized by Google

Der noch unbekannte *Äthylester* wurde erhalten durch 5stündiges Erhitzen von 28,8 g Säure mit 43 g absolutem Alkohol und 3,4 ccm konz. Schwefelsäure. Farblose, dicke Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit vollständig zu einer harten amorphen Masse erstarrt und oberhalb 30° wieder schmilzt. Da sich der Ester leicht unterkühlen läßt, konnte er bei 20° bequem in Substanz polarisiert werden. Ausbeute 25 g.

0,3547 g Subst.: 0,8976 g CO_2, 0,3095 H_2O.

$C_{13}H_{22}O_3$	Ber. C 68,97	H 9,81
	Gef. „ 69,04	„ 9,76.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	18,59°	23,74°	28,36°	37,68°
d_4^{20} = 1,0578	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,15	44,88	53,62	71,24
	$[M]_\lambda$	79,50	101,52	121,28	161,13

Bornylencarbonsäure (I). Bredt stellte diese Säure aus der Borneolcarbonsäure durch Kochen mit Acetylchlorid dar. Rupe und Brin[1]) verwandten mit Erfolg Essigsäureanhydrid. In beiden Fällen entsteht zunächst das Anhydrid der Bornylencarbonsäure, das mit alkoholischem Alkali verseift werden muß. Wir machten neuerdings Versuche, direkt zu Bornylencarbonsäure zu gelangen, indem wir die Oxysäure mit Aluminiumphosphat unter vermindertem Druck erhitzten, ferner auch mit Schwefelsäure und sirupöser Phosphorsäure unter verschiedenen Temperaturen und Drucken, ohne jedoch das gewünschte Ziel vollkommen zu erreichen.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Alkohol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,87°	11,45°	13,78°	18,43°
p = 10,0%	$[\alpha]_{20}$	108,40	139,89	167,75	225,17
d_4^{20} = 0,8185	$[M]_\lambda$	195,34	252,07	302,26	405,73
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	10,11°	13,13°	15,79°	21,15
p = 10,0%	$[\alpha]_\lambda^{20}$	113,57	147,54	177,45	237,75
d_4^{20} = 0,8898	$[M]_\lambda$	204,65	265,85	319,74	428,39

[1]) Helv. chim. acta 7, 546 (1924).

Digitized by Google

Bornylencarbonsäureäthylester (II).[1]) J. Brin hat den Ester aus dem Säurechlorid und Alkohol dargestellt, wir haben gefunden, daß er auf diese Weise stark chlorhaltig wird und erst durch wiederholtes Fraktionieren unter vermindertem Druck halogenfrei erhalten wird. Es ist deshalb zweckmäßiger, den Ester aus der Säure unter Verwendung von Schwefelsäure darzustellen.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	45,18°	58,07°	69,54°	93,08°
d_4^{20} = 0,9834	$[\alpha]_\lambda^{20}$	91,78	118,09	141,43	189,30
	$[M]_\lambda$	191,06	245,81	294,40	394,03

α-Bornylen-äthylketon (3-Propionyl-bornylen) (VIII). Die Darstellung des Ketones geschah unter Verwendung des Bornylencarbonsäurechlorids[2]) und Zinkäthyl.

Ein Kolben von 1/2 Liter Inhalt ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein mit Glashahn abschließbarer Schlangenkühler, durch welchen das Zinkäthyl in den Apparat hereindestilliert wird. Durch die zweite Bohrung geht ein Tropftrichter und durch die dritte ein Glasrohr, durch welches scharf getrocknete, luftfreie Kohlensäure eingeleitet werden kann.

In einer Kohlensäureatmosphäre werden 18 g Zinkäthyl in den Kolben destilliert, dann wird der Hahn unter der Kühlschlange geschlossen. Man gibt durch den Tropftrichter 50 ccm absolutes Benzol zum Zinkäthyl und läßt nun sehr langsam ein Gemenge von 54 g Säurechlorid und 56 ccm Benzol zutropfen. Während der ganzen Operation steht der Apparat unter Kohlensäureverschluß.[3]) Anfangs kühle man nicht zu stark, damit die Reaktion sofort einsetzt und nicht verzögert wird; ist sie einmal im Gang, so kühle man sorgfältig mit Eis-Kochsalz. Man läßt 1/2 Stunde stehen und gießt die Benzollösung auf eine größere Menge zerstoßenes Eis in einem Scheidetrichter. Auf Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure kann die Benzolschicht klar abgehoben werden. Zweckmäßig verdünnt man sie noch etwas mit Äther, wäscht sie mit Wasser und verdünnter Sodalösung mehrmals durch (das Alkalicarbonat entfernt noch geringe Mengen Bornylencarbonsäure). Man destilliert jetzt mit Wasserdampf. Wenn Benzol und Äther übergegangen sind, folgt das Keton, welches ausgeäthert und auf diese Weise am besten von den höhermolekularen Kondensationsprodukten abgetrennt werden kann. In dem erst übergegangenen Benzol-Äthergemisch ist schon etwas Keton enthalten, man trocknet deswegen über

[1]) Helv. chim. acta 7, 549 (1924).

[2]) H. Rupe u. J. Brin, Helv. chim. acta 7, 549 (1924).

[3]) E. Kopp, Über optisch aktive Ketone des Bornylens und Camphans. Diss. Basel (1924). Dort eine Zeichnung des Apparates.

Digitized by Google

Chlorcalcium und gewinnt eine kleine Menge Keton durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Die Ausbeute beträgt im Maximum 50% der Theorie oder 25—26 g.

Das rohe Keton siedet unter 10 mm Druck bei 111 bis 120°, und um es vollständig rein zu erhalten, wird es in das Semicarbazon verwandelt. Aus diesem durch Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Oxalsäure zurückgewonnen, zeigt es dann unter 10 mm Druck den Siedep. 112,5°. Wasserklares, ziemlich leicht bewegliches Öl von starkem Geruch, der gleichzeitig an Campher und Bornylacetat erinnert und nicht unangenehm ist. Wurde bei der Darstellung als Verdünnungsmittel Äther statt Benzol gewählt, so blieben die Ausbeuten beträchtlich unter 50%.[1])

0,1842 g Subst.: 0,5482 g CO_2, 0,1738 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber. C 81,19	H 10,49
	Gef. „ 81,19	„ 10,56.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	56,20°	70,55°	82,43°	102,45°
d_4^{20} = 0,9501	$[\alpha]_\lambda^{20}$	118,31	148,51	173,53	215,68
	$[M]_\lambda$	227,36	285,38	341,21	414,44

Semicarbazon. Vermischt man eine Lösung von 3 g Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst mit 4 g Keton und soviel Alkohol, bis alles klar gelöst ist und fügt 3 g Kaliumacetat hinzu, so bildet sich im Verlauf von 1/4 Stunde ein dicker Krystallbrei des Semicarbazons. Weißes Krystallpulver (aus Alkohol), Schmelzp. 207—208°.

0,1576 g Subst.: 23,1 ccm N (11°, 740,5 mm).

$C_{14}H_{23}ON_3$ Ber. N 16,86 Gef. N 16,94.

Oxim. 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser, 7,9 g Keton und Alkohol bis zur klaren Lösung werden mit Soda schwach alkalisch gemacht und 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle werden abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, farblose Nädelchen, etwas mit Wasserdampf flüchtig vom Schmelzp. 107°. Das Oxim läßt sich mit Oxalsäure und Mineralsäure viel schwerer verseifen.

0,2727 g Subst: 16,3 ccm N (14°, 733,5 mm).

$C_{13}H_{21}ON$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,73.

[1]) Vielleicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Benzol größer als in Äther, vgl. Menschutkin, Ph. Ch. 1, 611 (1887); 6, 41 (1890).

Digitized by Google

α-Bornylenmethylketon (3-Acetylbornylen) (VII). Das Methylketon wurde nach dem gleichen Verfahren wie das Äthylketon dargestellt unter Verwendung von Zinkmethyl.[1]) Das Zinkmethyl wurde durch den oben erwähnten Schlangenkühler aus einer Stahlbombe direkt in den Kolben herein destilliert. Zu 22 g Zinkmethyl wurden 100 ccm Benzol gegeben, dazu ließen wir 80 g Säurechlorid gelöst in 80 ccm Benzol hinzutropfen. Die maximale Ausbeute an Keton beträgt 34—35 g = 48 Proc. der Theorie. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht wie oben beschrieben. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton siedet unter 11 mm Druck bei 103°. Der Geruch ist ähnlich wie der des Äthylketons, etwas stärker campherartig. Frisch destilliert, ist es farblos, nach einigen Wochen wird es schwach gelblich.

0,2590 g Subst.: 0,7664 g CO_2, 0,2371 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$	Ber. C 80,84	H 10,18
	Gef. „ 80,73	„ 10,24.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	56,82°	71,06°	82,56°	101,04°
$d_4^{?0}$ = 0,9561	$[\alpha]_\lambda^{?0}$	118,86	148,66	172,70	211,36
	$[M]_\lambda$	211,74	264,82	307,64	376,51

Hydrobromid. Man leitet in eine Lösung von 10 g Methylketon in Eisessig trockenes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung unter Kühlung. Durch Versetzen mit Eiswasser wird ein schweres Öl ausgefällt, das man in Äther aufnimmt und mit Wasser und verdünnter Sodalösung durchwäscht. Nach zweimaliger Destillation unter vermindertem Drucke, wobei es unter 10 mm bei 87—94° übergeht, erstarrt das Destillat. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 63,5°. Beim Aufbewahren fangen die Krystalle an, sich unter Verfärbung zu zersetzen.

0,1452 g Subst.: 0,1047 g AgBr.

$C_{12}H_{19}OBr$ Ber. Br 30,85 Gef. Br. 30,69.

Versuche eine *Isonitrosoverbindung* des Bornylenmethylketons zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Semicarbazon. Feine weiße, glänzende prismatische Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 217°.

[1]) H. Rupe u. C. A. Kloppenburg, Helv. chim. acta 2, 367 (1919).

Digitized by Google

0,1881 g Subst.: 29,5 ccm N (14°, 740 mm).
$C_{18}H_{21}ON_3$ Ber. N 17,86 Gef. N 17,87.

Oxim. Feine weiße Blättchen oder prismatische Platten (Alkohol) vom Schmelzp. 100°.

0, 2639 g Subst.: 17,3 ccm N (15°, 735 mm).
$C_{13}H_{19}ON$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,38.

Phenylhydrazon. Vermischt man das Keton mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so beobachtet man Erwärmung, Wasserabspaltung und sofortiges Erstarren. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielten wir feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 99°, sie lassen sich aber nicht aufbewahren, sondern gehen nach kurzer Zeit in eine braunrote schmierige Masse über.

Benzalderivat (XI). Versetzt man eine Lösung von 5 g Keton und 3,5 g Benzaldehyd in Alkohol mit 4—6 Tropfen Natronlauge und soviel Wasser, daß die Lösung eben noch klar bleibt, so beobachtet man bald eine Trennung in zwei Schichten. Nach 2 Tagen wird in Äther aufgenommen, mit Bisulfit und Soda durchgewaschen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck destilliert. Unter 11,5 mm geht die Benzylidenverbindung bei 216—218° über; Ausbeute 6 g. Die sehr dickflüssige Substanz konnte lange Zeit nicht, auch beim Stehenlassen bei — 70° in Kohlensäure–Äther-Schnee, fest erhalten werden. Erst während der Weihnachtsferien begann die Ausscheidung eines kleinen kugelförmigen Krystallgebildes. Als nun vorsichtig erwärmt wurde, setzte die Krystallisation ein und nach 15 Minuten war die Masse vollständig erstarrt. Nach zweimaligem Auskrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir feine gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 77,5°. Durch langsames Krystallisierenlassen entstanden schöne hellgelbe, stark lichtbrechende Kryställchen, ebenfalls vom Schmelzp. 77,5°.

0,2654 g Subst.: 0,8347 g CO_2, 0,2009 g H_2O.
$C_{19}H_{22}O$ Ber. C 85,66 H 8,32
Gef. „ 85,80 „ 8,47.

Polarisation.

In Alkohol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	11,02°	14,28°	17,18°	22,76°
p = 9,9509 %	$[\alpha]_\lambda^{20°}$	135,34	175,50	211,14	279,73
$d_4^{20°}$ = 0,8177	$[M]_\lambda$	360,51	467,17	562,03	744,58

Digitized by Google

Die Nebenprodukte bei der Synthese der Ketone.

Wie oben bemerkt, erhält man bei der Synthese der Bornylenketone im Maximum 50 Proc. der Theorie an dem zu erwartenden Keton. Der Rest besteht aus mit Wasserdampf nicht flüchtigen sehr dickflüssigen, hellgelbbraunen klebrigen Massen. Unter 12 mm Druck sieden sie bei 214—220°. Behandelt man sie mit Phenylhydrazin, so kann man in schlechter Ausbeute feine weiße Blättchen isolieren. Aus den vom Äthylketon herstammenden Derivat wird ein Körper vom Schmelzp. 181°, aus dem vom Methylketon herstammenden ein solcher vom Schmelzp. 185° gewonnen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Benzin. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. Die beiden Nebenprodukte wurden durch Destillation in 2 Teile geteilt und analysiert.

Äthylderivat:

Fraktion 214—217°.

1) 0,2690 g Subst.: 0,7900 g CO_2, 0,2303 g H_2O. — 2) 0,2988 g Subst. 0,8764 g CO_2, 0,2655 g H_2O.

1) Gef. C 80,12 H 9,58
2) Gef. „ 80,02 „ 9,94.

Fraktion 217—220°.

1) 0,2085 g Subst.: 0,6066 g CO_2, 0,1850 g H_2O. — 2) 0,2167 g Subst.: 0,6381 g CO_2, 0,1946 g H_2O.

1) Gef. C 80,41 H 10,06
2) Gef. „ 80,33 „ 10,05.

Methylderivat:

Fraktion 217—220°.

1) 0,2912 g Subst.: 0,8587 g CO_2, 0,2637 g H_2O. — 2) 0,3081 g Subst.: 0,8184 g CO_2, 0,2496 g H_2O. — 3) 0,2638 g Subst.: 0,7827 g CO_2, 0,2377 g H_2O.

1) Gef. C 80,44, 3) 79,79 H 10,18, 3) 10,04
2) Gef. „ 80,94 „ 10,08.

Ber. für $(C_{13}H_{20}O)_2$ = 384,3 (bimolekulares Äthylketon):

C 81,19 H 10,84.

Ber. für $(C_{12}H_{18}O)_2$ = 356,3 (bimolekulares Methylketon):

C 80,84 H 10,18.

Ber. für $(C_{11}H_{16}O)_2$ = 326,24 (R—CO—CO—R, wenn R = Bornylenrest):

C 80,92 H 9,27.

Von dem aus der Darstellung des *Äthylketones* herstammenden Nebenprodukte wurden 2 Molekulargewichtsbestimmungen kryoskopisch in Benzol ausgeführt.

Digitized by Google

0,5985 g in 13,79 g Benzol gaben eine Erniedrigung von 0,65°.

Molgew. gef. 336,2.

0,2160 g in 14,27 g Benzol gaben eine Erniedrigung von 0,227°.

Molgew. gef. 340,1.

Versetzt man abgewogene Mengen der Substanzen in Chloroformlösung mit einer Bromlösung von bestimmtem Gehalt, so werden auf 1 Mol etwa 2 Atome Brom aufgenommen.

Zweifellos liegt hier ein bimolekulares Gebilde vor, dessen Konstitution allerdings nicht bestimmt werden konnte. Es ist klar, daß die Ursache dieser Polymerisation die Doppelbindung im Bornylenrest ist; denn wie nachher gezeigt wird, entstehen aus dem gesättigten Camphancarbonsäurechlorid Ketone in fast theoretischer Ausbeute.

3-Camphancarbonsäure (III).

Die Hydrierung der Bornylencarbonsäure wurde nach der von H. Rupe und J. Brin[1]) ausgearbeiteten Methode mit elektrolytisch dargestelltem Kaliumamalgam ausgeführt. Es ist zweckmäßig, nicht mehr als 25—30 g Säure zu verwenden, die Reduktion dauert dann 24 Stunden. Die rohe Säure wurde in eiskalter sodaalkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung behandelt, zur Entfernung kleiner Mengen Bornylencarbonsäure.

Polarisation.

In Alkohol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	2,88°	3,68°	4,36°	5,63°
p = 8,065 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	43,81	56,00	66,34	85,74
d_4^{20} = 0,8142	$[M]_\infty$	79,80	101,99	120,83	156,17

Der *Äthylester* läßt sich sowohl aus dem Säurechlorid als aus der freien Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (Salzsäure) darstellen. $Siedep._{10}$: 110°.

---

[1]) H. Rupe u. J. Brin, Helv. chim. acta 7, 548 (1924); J. Brin, Dissertation 1922, S. 26.

Digitized by Google

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	22,63°	28,83°	34,25°	44,94°
$d_4^{19°}$ = 0,9785	$[\alpha]_\lambda^{19°}$	46,25	58,92	70,00	91,84
	$[M]_\lambda$	97,21	123,85	147,12	193,04
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	3,78°	4,75°	5,62°	7,40°
p = 9,091 %	$[\alpha]_\lambda^{19°}$	46,38	59,03	69,76	91,89
$d_4^{19°}$ = 0,8857	$[M]_\lambda$	97,48	124,08	146,63	193,13

α-Camphyl-äthylketon, (3-Propionylcamphan) (X).

Die Darstellung dieses Ketones mit Zinkäthyl geschah wie oben beschrieben. Verwandt wurden 11 g Zinkäthyl, vermischt mit 35 ccm Benzol, dazu ließ man die Mischung von 32,9 g Säurechlorid und 35 ccm Benzol zutropfen. Mit Wasserdampf geht das Keton ohne Rückstand über. Es destilliert schon zum erstenmal fast konstant bei 113° unter 11 mm Druck, welcher Siedepunkt sich beim wiederholten Destillieren nicht mehr ändert. Ausbeute 30,9 g oder 97 Proc. der Theorie. Farblose Flüssigkeit, der Geruch ist sehr eigentümlich cineol- oder campherartig, daneben aber erinnert er stark an den von faulen Pilzen.

0,2964 g Subst.: 0,8741 g CO_2, 0,3017 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O$ Ber. C 80,34 H 11,42
Gef. „ 80,45 „ 11,89.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	15,11°	18,83°	21,75°	26,92°
$d_4^{19°}$ = 0,9448	$[\alpha]_\lambda^{19°}$	31,99	39,86	46,05	56,99
	$[M]_\lambda$	62,12	77,41	89,42	110,67

Semicarbazon. Weißes feines Krystallpulver vom Schmelzp. 222°, aus Alkohol, worin der Körper schwer löslich ist.

Digitized by Google

0,1289 g Subst.: 18,9 ccm N (11°, 737 mm).

$C_{14}H_{25}N_3O$ Ber. N 16,73 Gef. N 16,86.

Oxim. Dargestellt wie das Bornylenderivat, scheidet es sich zunächst ölig ab, erstarrt aber allmählich im Eis-Kochsalzgemisch. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne kleine spiegelnde Prismen vom Schmelzp. 92,5°.

0,2727 g Subst.: 16,3 ccm N (14°, 735,5 mm).

$C_{13}H_{23}ON$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,76.

α-Camphylmethylketon (3-Acetylcamphan) (IX).

I. Darstellung aus dem Säurechlorid mit Zinkmethyl. Zur Anwendung kamen 11 g Zinkmethyl und 30,4 g Camphancarbonsäurechlorid. Die Reaktion ist etwas weniger heftig als mit Zinkäthyl. Das mit Wasserdampf destillierte Keton siedet unter 10 mm Druck bei 100—100,5°. Es besitzt denselben eigentümlichen Geruch wie das Äthylderivat, nur etwas stärker. Ausbeute 29,5 g oder 95,5 Proc. der Theorie.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,97°	14,54°	16,39°	18,99°
$d_4^{20} = 0{,}9517$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,15	30,55	34,45	39,90
	$[M]_{20}$	45,31	55,03	62,06	71,88

Im Winter erstarrte das ziemlich dünnflüssige Öl allmählich vollständig zu einer harten aus schönen Nadeln bestehenden Masse. Es gelang, die Verbindung umzukrystallisieren. Man löste 25 g im gleichen Volumen Alkohol, gab so viel Wasser dazu, daß die Mischung eben noch klar blieb, und kühlte durch Einstellen in Eis-Kochsalz ab. Nach kurzer Zeit krystallisierte das Keton in feinen Nadeln aus, welche die ganze Flüssigkeit anfüllten und eine kompakte Masse bildeten. Nun wurde bei 0° abgenutscht, mit eiskaltem verdünntem Alkohol ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator in der Kälte stehen gelassen. Das so gereinigte Keton wurde nochmals unter vermindertem Druck destilliert. Es schmolz scharf bei 23—24°.

0,2448 g Subst.: 0,7762 g CO_2, 0,2435 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,93 H 11,19
Gef. „ 79,81 „ 11,13.

Mit einiger Vorsicht ließ sich das geschmolzene Keton auf 20° unterkühlen und bei dieser Temperatur polarisieren.

Digitized by Google

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	4,62°	4,69°	4,17°	1,57°
d_4^{20} = 0,9493	$[\alpha]_\lambda^{20}$	9,74	9,89	8,79	3,30
	$[M]_\lambda$	17,54	17,82	15,84	5,94

Semicarbazon. Es löst sich nur in einer großen Menge siedenden Alkohols und scheidet sich beim Abkühlen als weißes Krystallpulver aus. Schmelzp. 236°. In Eisessig ist es leichter löslich, doch zeigt es dann den Schmelzp. 233°; augenscheinlich wirkt der Eisessig etwas verseifend.

0,1872 g Subst.: 28,5 ccm N (10°, 744 mm).

$C_{12}H_{22}ON_3$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,76.

Oxim. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen weißen Blättchen vom Schmelzp. 95,5°.

0,2233 g Subst.: 14,65 N (12°, 740 mm).

$C_{12}H_{21}ON$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,30.

II. Durch Reduktion des Bornylenmethylketones. Das Bornylenmethylketon läßt sich katalytisch mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator leicht und vollständig an der Kohlenstoffdoppelbindung hydrieren. 29 g des ungesättigten Ketones, gelöst in einer Mischung von 300 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser wurden mit 50 g Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt.

Nach 6-stündigem Schütteln waren 3,48 Liter Wasserstoff aufgenommen worden, während sich für H_2 3,61 Liter berechnen, das entspricht 96,2 Proc. der Theorie.[1]) Das Keton wurde in Äther aufgenommen, mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, zur Entfernung des Alkohols, und über Natriumsulfat getrocknet. Der Körper siedete unter 10 mm Druck von 97—103°. Auch er erstarrte im Winter unter 14° allmählich vollständig, bildete aber derbe Nadeln oder plattenförmige Krystalle, welche sich deutlich unterschieden von den feinen Nadeln des mit Zinkmethyl dargestellten Ketones. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte die Verbindung den Siedep. 100,5—100,7° unter 10 mm Druck und den Schmelzp. 25°.

[1]) Sicher wurden 100 Proc. aufgenommen, da beim Verdrängen der Kohlensäure aus dem Schüttelgefäß durch Wasserstoff sehr erhebliche Mengen des letzteren aufgenommen werden können.

Digitized by Google

0,2383 g Subst.: 0,6982 g CO_2, 0,2364 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$	Ber. C 79,93	H 11,19
	Gef. „ 79,93	„ 11,10.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	30,40°	39,18°	47,04°	63,45°
d_4^{20} = 0,9539	$[\alpha]_\lambda^{20}$	63,75	82,14	98,62	133,03
	$[M]_\lambda$	114,85	147,99	177,66	239,66

Auch hier war eine Polarisation der verflüssigten unterkühlten Substanz bei 20° möglich. Die Mutterlauge von den Krystallen dieses Ketones wurde sorgfältig untersucht. Das daraus gewonnene Keton erstarrte nach der Destillation unter vermindertem Druck bei viel tieferer Temperatur und blieb bei Zimmertemperatur geschmolzen. Es wurde in verflüssigter Form polarisiert.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,2 dm	α_λ	8,85°	11,13°	13,08°	16,72°
d_4^{20} = 0,954	$[\alpha]_\lambda^{20}$	46,38	58,35	68,55	87,63
	$[M]_\lambda$	83,56	105,13	123,50	157,87

Die beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Camphanmethylketone sind außer in der durch Umkrystallisieren erhaltenen reinen festen Form, noch in der bei Zimmertemperatur flüssigen Form polarisiert worden. Liegen in dieser letzteren Gemische der beiden Ketone vor, so müssen die Mischungsverhältnisse in Procenten für die verschiedenen Wellenlängen berechnet, dieselben sein. Es sei:

p_1 = Proc.-Gehalt des einen Körpers mit der spez. Drehung $[\alpha]_1$
p_2 = „ „ andern „ „ „ „ „ $[p]_2$.

Die spez. Drehung der Mischung $[\alpha]_m$ ist dann:

$$1.\quad [\alpha]_m = \frac{p_1[\alpha]_1 + p_2[\alpha]_2}{p_1 + p_2}.$$ [1])

Da $p_1 + p_2 = 100$, so geht die Gleichung über in

$$2.\quad [\alpha]_m = \frac{p_1[\alpha]_1 + (100 - p_1)[\alpha]_2}{100},$$

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl., S. 213 (1898).

Digitized by Google

daraus

$$3.\quad p_1 = \frac{100\,([\alpha]_m - [\alpha]_2}{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}\,.$$

p_1 und $[\alpha]_1$ seien Proc.-Gehalt und spez. Drehung des reinen durch kat. Reduktion erhaltenen normalen Ketones.

p_2 und $[\alpha]_2$ seien Proc.-Gehalt und spez. Drehung des reinen mit Zinkmethyl dargestellten anomalen Ketones.

In Gleichung 3 die Werte für die D-Linie eingesetzt:

$$p_1 = \frac{100\,(30{,}55^0 - 9{,}89^0)}{(82{,}14^0 - 9{,}89^0)} = \frac{2066}{72{,}25} = 28{,}595 \text{ Proc.}$$

Demnach ist das mit Zinkmethyl dargestellte, nur durch Destillation gereinigte Keton, eine Mischung von 28,6 Proc. der Form (+ A + B) und 71,4 Proc. der Form (+ A − B). Die folgende Zusammenstellung enthält die aus den verschiedenen Wellenlängen berechneten Werte des Gehaltes an normalem Keton (+ A + B) in den beiden untersuchten Gemischen.

		C	D	Hg	F
I.	Bei der Synthese mit Zinkmethyl erhaltenes Gemisch	28,50%	28,60%	28,58%	28,22%
II.	Bei der kat. Reduktion erhaltenes Gemisch . .	67,94	67,09	66,46	65,01

Bei I. stimmen die Werte entsprechend den Versuchsfehlern überein, weniger gut bei II., das ist aber nicht auffallend, da kein einheitlich siedendes Produkt vorlag.

Semicarbazon des Ketones vom Schmelzp. 25°. Feines weißes, in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver vom Schmelzp. 228°. (Der Schmelzpunkt des Gemisches der beiden Semicarbazone lag bei 236°.)

0,1445 g Subst.: 22,0 ccm N (9°, 736,6 mm).

$C_{12}H_{23}ON_3$ Ber, N 17,72 Gef. N 17,65.

Oxim des Ketones vom Schmelzp. 25°. Das in Alkohol ziemlich leicht lösliche Oxim bildet schöne weiße Blättchen vom Schmelzp. 112—113°.

0,2289 g Subst.: 14,2 ccm N (9°, 735,5 mm).

$C_{12}H_{21}ON$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,18.

Benzylidenverbindungen der beiden Camphanmethylketone (XII).

Die Benzalverbindungen konnten aus den beiden Ketonen genau auf die gleiche Weise erhalten werden wie oben für das Benzylidenbornylenmethylketon beschrieben, nämlich durch Versetzen einer wäßrig-alkoholischen Lösung der berechneten

Digitized by Google

Mengen Keton und Benzaldehyd mit einigen Tropfen 30-proc. Natronlauge. Beim Stehen begann nach ungefähr 20 Stunden eine reichliche Ausscheidung von Krystallen. Aus beiden Ketonen wurden schöne weiße schmale zugespitzte Blättchen erhalten. Beide zeigten den Schmelzp. 100°; auch ihre Mischung zeigte denselben Schmelzpunkt.

I. Dargestellt aus dem Keton erhalten mit Zinkmethyl.

0,1480 g Subst.: 0,4607 g CO_2, 0,1201 H_2O.

$C_{19}H_{34}O$	Ber. C 85,01	H 9,02
	Gef. „ 84,90	„ 9,08.

II. Dargestellt aus dem Keton erhalten durch kat. Reduktion.

0,1506 g Subst.: 0,4689 CO_2, 0,1207 H_2O.

$C_{19}H_{34}O$	Ber. C 85,01	H 9,02
	Gef. „ 84,91	„ 8,96.

Polarisation.

I. Dargestellt aus dem reinen mit Zinkmethyl erhaltenen Keton.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	5,37°	6,95°	8,35°	11,14°
p = 10,0 %	$[\alpha]^{20}_\lambda$	60,24	78,00	93,68	124,95
d^{20}_4 = 0,8914	$[M]_\lambda$	161,57	209,20	251,33	335,12

II. Dargestellt aus dem reinen durch kat. Reduktion erhaltenen Keton.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	5,36°	6,92°	8,33°	11,15°
p = 10,0 %	$[\alpha]^{20}_\lambda$	60,11	77,59	93,42	125,05
d^{20}_4 = 0,8914	$[M]_\lambda$	161,19	208,10	250,55	335,38

Die Benzylidenverbindung aus dem bei der Darstellung des Ketones mit Camphancarbonsäurechlorid und Zinkmethyl erhaltenen flüssigen Produkt wurde ebenfalls polarisiert.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	5,28°	6,84°	8,24°	11,01°
p = 10,0 %	$[\alpha]^{20}_\lambda$	59,23	76,74	92,41	123,46
d^{20}_4 = 0,8917	$[M]_\lambda$	158,86	205,80	247,82	331,10

Digitized by Google

Anhang.

Das früher von H. Rupe und J. Brin dargestellte *Camphancarbinol*[1]), sowie das daraus durch Wasserabspaltung gewonnene *Methylencamphan* sind bisher noch nicht optisch untersucht worden.

Camphancarbinol	Polarisation				
		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	7,52°	9,47°	11,14°	14,38°
d_4^{20} = 0,9601	$[\alpha]_\lambda^{20}$	15,66	19,73	23,21	29,86
	$[M]_\lambda$	26,33	33,18	39,04	50,14

Methylencamphan	Polarisation				
		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_{20}	− 0,08	− 0,11	− 0,10	− 0,15

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn a. Rh.]

Zur Kenntnis der Chinhydrone;

von *Paul Pfeiffer*.

(Experimentell bearbeitet von *F. Goebel* und *Olga Angern*.)

Mit 6 Figuren im Text.

[Eingelaufen am 18. Oktober 1924.]

Die Chinhydrone, zu denen wir heute alle diejenigen farbigen Verbindungen der Chinone mit aromatischen Substanzen rechnen, die in Lösung im Gleichgewicht mit den Komponenten stehen, werden jetzt allgemein als Molekülverbindungen betrachtet. Der endgültige Beweis für diese Annahme liegt in der Tatsache, daß außer den Vereinigungen der Chinone mit Phenolen und

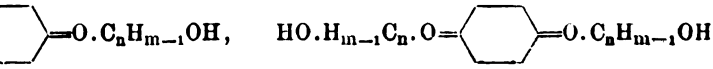
[1]) Helv. chim. acta VII, 510 (1924).

Digitized by Google

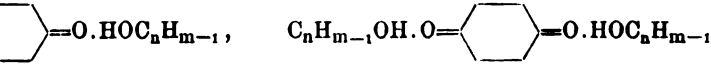
Aminen auch solche mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen existieren, die den ersteren in Zusammensetzung und Eigenschaften völlig entsprechen.[1]) Für die Kohlenwasserstoff-Chinhydrone läßt sich aber eine Konstitutionsformel auf rein valenzchemischer Basis überhaupt nicht aufstellen. Für sie kommt nur eine koordinationstheoretische Formel in Betracht, in der die Valenzfelder der ungesättigten Ringkohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffmoleküle von den Valenzfeldern der Sauerstoffatome der chinoiden Komponente abgesättigt werden:

Ähnliches gilt für die Phenoläther-Chinhydrone; wir müssen sie als die Methoxy-, oder allgemeiner als die Alkyloxyderivate der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone betrachten.

Über die nähere Konstitution der Phenol-Chinhydrone, der Chinhydrone im engeren Sinn des Wortes, weichen die Ansichten der einzelnen Forscher noch stark voneinander ab. Zwar rechnet man auch sie ganz allgemein zu den Molekülverbindungen, doch ist man sich über die Anlagerungszentren der Komponenten nicht einig. Während ich selbst der Ansicht bin, daß die Hydroxylgruppe der phenolischen Komponente an der gegenseitigen Bindung der Komponenten *nicht* beteiligt ist, daß also die Phenol-Chinhydrone als Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone aufzufassen sind:



nehmen andere Forscher[2]) an, daß gerade die phenolische Hydroxylgruppe, im speziellen ihr Wasserstoffatom, die Verknüpfung der Komponenten übernimmt:



In jüngster Zeit ist vor allem Goldschmidt[3]) auf Grund seiner Untersuchung der Metallsalze der Phenol-Chinhydrone für die letztere Auffassung eingetreten.

[1]) P. Pfeiffer, A. **404**, 1 (1914); **412**, 253 (1916); siehe auch W. Schlenk, A. **363**, 313 (1908); **368**, 271 (1909) und H. Haakh, B. **42**, 4595 (1909).

[2]) R. Willstätter und J. Piccard, B. **41**, 1458 (1908).

[3]) St. Goldschmidt und Fr. Christmann, B. **57**, 711 (1924).

Digitized by Google

Auch bei den Amin-Chinhydronen sind, wie bei den Phenol-Chinhydronen, zwei verschiedene konstitutionelle Auffassungen möglich. Entweder liegen in ihnen Aminoderivate der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone vor (Pfeiffer), oder aber Verbindungen, in denen die Komponenten durch die Aminogruppen aneinander gebunden sind.

Für die einheitliche konstitutionelle Auffassung der Chinhydrone, nach der in all diesen Verbindungen, unabhängig davon, ob es sich um Kohlenwasserstoff-, Phenol- oder Amin-Chinhydrone handelt, die Komponenten durch die ungesättigten Ringkohlenstoffatome der benzoiden Komponente miteinander verknüpft sind, spricht m. E. vor allem der Umstand, daß wir nur so verstehen können, daß die Chinhydrone den Farbgesetzen folgen, die uns von hydroxyl- und aminhaltigen Farbstoffen her geläufig sind.

Es ist allgemein bekannt, daß durch die Einführung einer Hydroxylgruppe oder einer Aminogruppe in einen farbigen Komplex (ein Chromogen) die Farbe im allgemeinen vertieft, durch Methylieren der Hydroxylgruppe diese tiefe Farbe aber wieder erhöht, durch Methylieren der Aminogruppe aber noch weiter vertieft wird. Gerade diese Gesetzmäßigkeiten finden wir nun bei den Chinhydronen wieder, wie die nachstehende Tabelle der Lösungsfarben einiger Chinone zeigt:

0,01 g Substanz in 1 ccm Lösungsmittel.

	Chinon	2,5-Dichlorchinon	Chloranil	α-Naphthochinon	Anthrachinon
Benzol	grünstichig gelb	hellgelb	grünstichig gelb	grünstichig gelb	fast farblos
Phenol	gelbstichig orange	orangerot	blutrot	goldgelb	grüngelb
Anisol	goldgelb	gelborange	orangerot	grünstichig gelb	schwach grünstichig gelb
Anilin	tief orangerot	violett	violett	orangerot	orangegelb
Dimethylanilin	undurchsichtig rotviolett	undurchsichtig blau	tiefblau	rubinrot	rotorange

Wir entnehmen ihr, daß sich die benzoiden Komponenten nach zunehmender Farbtiefe der Lösungen in die Reihen

Digitized by Google

Benzol → Anisol → Phenol
Benzol → Anilin → Dimethylanilin
Benzol → Phenol → Dimethylanilin

einordnen, was natürlich erscheint, falls die OH-, OR-, NH_2-, $N(CH_3)_2$-haltigen Chinhydrone Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone sind, aber unverständlich bleibt, sobald wir diese farbvertiefenden Gruppen durch Bindung an die chinoiden Komponenten absättigen. Daß diese Reihenfolge der Addenden geradezu typisch für Chinhydrone und verwandte Verbindungen ist, bei den Additionsprodukten anderer Ketonklassen aber eine ganz andere Gestalt annehmen kann, werden wir in der nächsten Abhandlung sehen.

Unsere Auffassung, daß die Phenol-Chinhydrone als Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoff-Chinhydrone zu betrachten sind, wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, daß ihre Farben nicht parallel den Halochromieerscheinungen der Chinone mit Säuren gehen (siehe nachstehende Tabelle). Das letztere sollte aber der Fall sein, falls die Phenolchinhydrone entsprechend der Konstitution: O=⟨⟩=O.HOC_6H_5 als Phenolate aufzufassen wären; denn zwischen diesen und den halochromen Verbindungen, wie O=⟨⟩=O.H_2SO_4 usw. würde ja weitgehende konstitutionelle Analogie bestehen.

0,01 g Substanz in 1 ccm Lösungsmittel.

	Chinon	Dichlorchinon	Durochinon	α Naphthochinon	Anthrachinon
Phenol	gelbstichig orange	orangerot	gelb	goldgelb	grüngelb
Dimethylanilin	undurchsichtig rotviolett	undurchsichtig blau	orangerot	rubinrot	rotorange
Anilin	tief orangerot	violett	gelbstichig orange	orangerot	orangegelb
H_2SO_4	blaßgelb [1])	grünlichgelb	orangerot	gelborange	orangestichig gelb

[1]) Primäre Lösungsfarbe in eiskalter konz. H_2SO_4; nach wenigen Sekunden Braunfärbung.

Digitized by Google

Wir sehen, daß Chinon und Dichlorchinon, die mit Phenol eine orange bzw. orangerote Farbe geben, sich ohne merkliche Farbvertiefung in konzentrierter Schwefelsäure lösen, während Tetramethylchinon, dessen Lösungsfarbe in Phenol nur gelb ist, sich orangerot in konzentrierter Schwefelsäure löst. Ferner sehen wir, daß zwischen Chinon einerseits und α-Naphthochinon und Anthrachinon andererseits ein ganz ähnlicher Gegensatz besteht; Chinon gibt eine relativ tiefe Farbe mit Phenol, Naphthochinon und Anthrachinon eine solche mit Schwefelsäure.

Ich glaube also, daß vorderhand kein Grund vorliegt, die Ansicht zu verlassen, nach der sich Kohlenwasserstoff-Chinhydrone einerseits und Phenol- und Amin-Chinhydrone andererseits in ihrer Konstitution weitgehend entsprechen. Wird dem zugestimmt, so können wir die zuletzt erwähnten Tatsachen folgendermaßen umschreiben: Es gibt Chinone, die eine ausgesprochene Affinität zu ungesättigten Ringkohlenstoff-Atomen haben, andererseits solche mit besonders ausgeprägter Affinität zum sauren Wasserstoffatom. Erstere könnten wir als carbophile, letztere als hydrophile Chinone bezeichnen. An der Spitze der carbophilen Chinone würden dann die chlorierten Chinone, an der Spitze der hydrophilen Chinone die methylierten Chinone stehen.

Unabhängig von der Feststellung der speziellen Konstitution der Chinhydrone ist die Beantwortung der Frage, welche Atomgruppen im Chinonmolekül maßgebend für die Fähigkeit der Chinone zur Bildung von Chinhydronen sind. Im Molekül des Chinons sind die beiden Atomgruppierungen:

$$\underset{\text{I}}{\text{R—CO—CH=CH—CO—R}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{II}}{\text{R—CH=CH—CO—CH=CH—R}}$$

enthalten. Läßt sich nun zeigen, daß zu den Verbindungen des Typus I oder zu den Verbindungen des Typus II, oder vielleicht sogar zu beiden Verbindungstypen charakteristische Chinhydronbildner gehören, so folgt, daß der im Chinon enthaltene Sechserring ohne *wesentliche* Bedeutung für den Chinoncharakter ist.

Daß wir die Verbindungen des Typus I, mit zwei Carbonylen, die durch eine Äthylenlücke voneinander getrennt sind, zu den Chinhydronbildnern rechnen müssen, habe ich bereits gezeigt.[1])

[1]) P. Pfeiffer und Th. Böttler, B. 51, 1819 (1918); P. Pfeiffer und E. Flater, B. 55, 418 (1922).

Digitized by Google

Es sei hier vor allem an die Ketone und Säurechloride des Typus:

$C_6H_5.CO.CH{=}CH.CO.C_6H_5$ und $Cl.CO.CH{=}CH.CO.Cl$,

ferner an die Verbindungen der Maleinsäureanhydrid- und Maleinsäureimidreihe erinnert, deren farbige Molekülverbindungen mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen usw. weitgehend den Farbgesetzen der gewöhnlichen Chinhydrone gehorchen.

Über das Verhalten der doppelt ungesättigten Ketone (gemäß II) gegen aromatische Substanzen liegen bisher nur wenige Angaben vor, von denen vor allem die von Kurt H. Meyer[1]) über die Naphtholverbindungen des Dianisalacetons und des Fluorenons und die von Schlenk und Knorr[2]) über die Aminverbindungen des Fluorenons hervorgehoben seien; sie werden von den Autoren als Analoga der Chinhydrone betrachtet.

Um nun völlig sicher zu sein, daß sich von den doppelt ungesättigten Ketonen typische Chinhydrone ableiten, war zunächst das vorliegende experimentelle Material wesentlich zu erweitern, vor allem durch Darstellung farbiger Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-verbindungen, die noch völlig fehlten; dann mußte noch gezeigt werden, daß auch auf diesem Gebiete die weiter oben erwähnten Gesetze über die Chinhydronfarben gelten.

Zum Nachweis der gesuchten Verbindungen haben wir zunächst in systematischer Weise Schmelzkurven der Kombinationen zwischen ungesättigten Ketonen einerseits und aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Aminen, Phenolen und Phenoläthern andererseits aufgenommen. Es gelang uns so, die Existenz einer Reihe neuer Verbindungen ungesättigter Ketone mit Phenolen und Naphtholen nachzuweisen; doch geben die Kurven keine Anzeichen dafür, daß auch feste Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-verbindungen existieren.

Die wichtigsten Schmelzkurven sind in den folgenden Tafeln zusammengestellt:

---

[1]) Kurt H. Meyer, B. 43, 163 (1910).
[2]) W. Schlenk und Knorr, A. 368, 286 (1909).

Digitized by Google

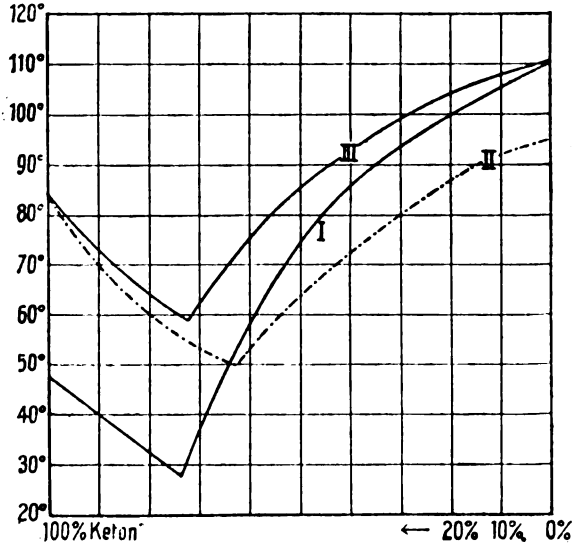


Fig. 1. I. Benzophenon + Resorcin II. Fluorenon + Acenaphthen III. Fluorenon + β-Naphthylamin.

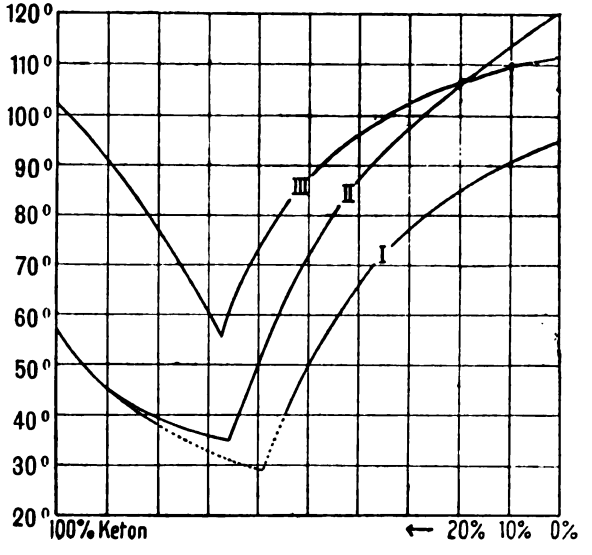


Fig. 2. I. Chalkon + α-Naphthol II. Chalkon + β-Naphthol III. Cinnamylidenacetophenon + Resorcin.

Digitized by Google

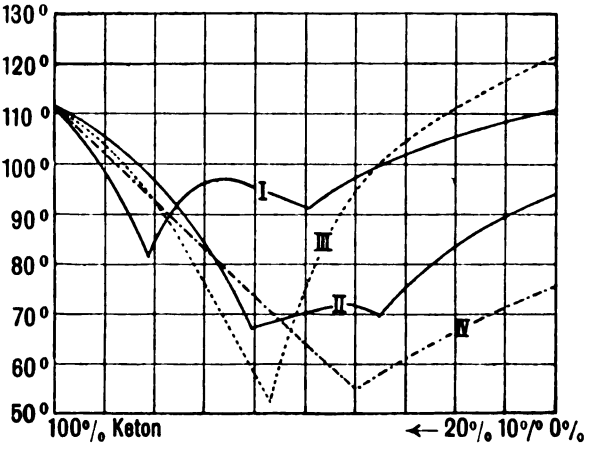


Fig. 3.

I. Dibenzalaceton + Resorcin II. Dibenzalaceton + α-Naphthol
III. Dibenzalaceton + β-Naphthol IV. Dibenzalaceton + Phenylessigsäure.

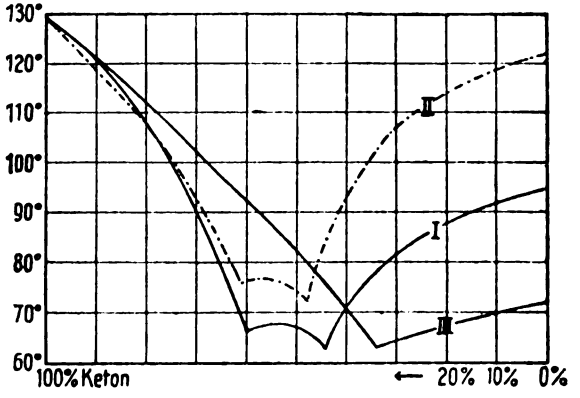


Fig. 4.

I. Dianisalaceton + α-Naphthol II. Dianisalaceton + β-Naphthol
III. Dianisalaceton + Nerolin.

Digitized by Google

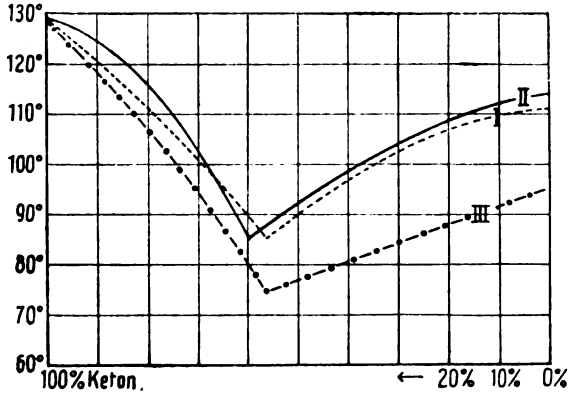


Fig. 5.

I. D anisalaceton + β-Naphthylamin II. Dianisalaceton + *m*-Nitranilin
III. Dianisalaceton + Acenaphthen.

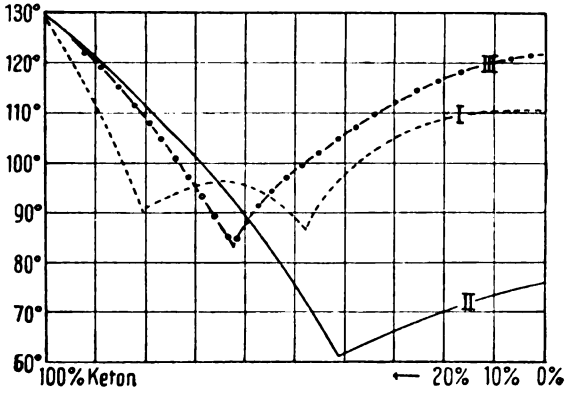


Fig. 6.

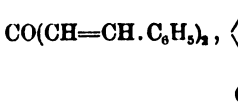
I. Dianisalaceton + Resorcin II. Dianisalaceton + Phenylessigsäure
III. Dianisalaceton + Benzoesäure.

Der Kohlenwasserstoff Acenaphthen, der sich so leicht mit Chinonen vereinigt, gibt weder mit Dianisalaceton, noch mit Fluorenon eine krystallisierte Verbindung, ebensowenig existiert eine Verbindung zwischen β-Naphtholmethyläther und Dianisalaceton oder zwischen β-Naphthylamin und Dianisalaceton bzw. Fluorenon oder zwischen m-Nitranilin und Dianisalaceton. Auch die Phenole Resorcin und α- und β-Naphthol lassen sich nicht mit allen untersuchten Ketonen vereinigen. So zeigen die Kurven der Kombinationen Benzophenon + Resorcin, Chalkon + α-Naphthol, Chalkon + β-Naphthol, Cinnamylidenacetophenon + Resorcin, Dibenzalaceton + β-Naphthol keine Anzeichen für die Existenz krystallisierter Additionsprodukte. Positive Resultate wurden aber in folgenden Fällen erhalten:

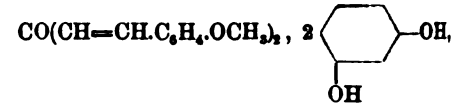
Digitized by Google

Dibenzalaceton + Resorcin, *Dianisalaceton + Resorcin,*
Dibenzalaceton + α-Naphthol, *Dianisalaceton + α-Naphthol,*
Dianisalaceton + β-Naphthol.

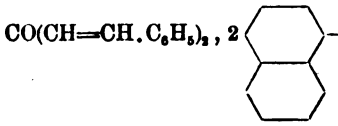
Aus den Kurvenmaxima ergeben sich die Formeln:



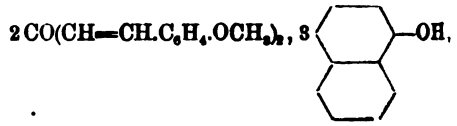
gelbe Nadeln



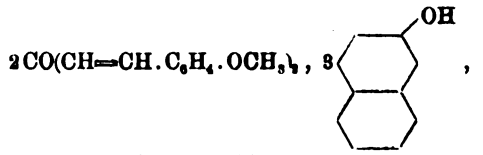
orangefarbene Prismen



kanariengelbe Prismen



orangefarbene Nadeln

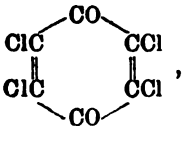


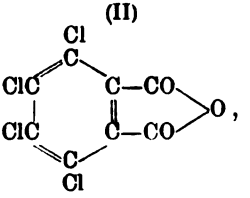
feine gelbe Nadeln

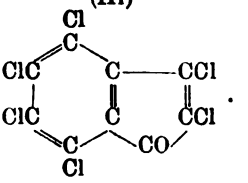
die dadurch bestätigt werden konnten, daß es gelang, die betreffenden Verbindungen aus geeigneten Lösungsmitteln in analysenreiner, krystallisierter Form zu isolieren. Alle diese Verbindungen, von denen die Vereinigung von Dianisalaceton mit α-Naphthol schon von Kurt H. Meyer beschrieben worden ist, sind tieferfarbig als ihre Komponenten.

Wenn wir auch so einige neue Phenolverbindungen ungesättigter Ketone erhalten hatten, so waren wir doch unserem eigentlichen Ziel der Darstellung farbiger Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-verbindungen der Ketone nicht näher gekommen. Schließlich führte folgende Überlegung zum Ziel. In der Chinonreihe lassen sich Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-verbindungen besonders leicht dann in krystallisierter Form darstellen, wenn die chinoide Komponente möglichst weitgehend halogenisiert ist. Das gleiche gilt für die entsprechenden Verbindungen der Phthalsäureanhydridreihe. Die besten „chinoiden" bzw. „Anhydrid"-Komponenten für Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-Chinhydrone sind demnach Tetrachlorchinon (I) und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (II), und die entsprechenden Bromverbindungen:

Digitized by Google

(I)  ,

(II)  ,

(III)  .

Es war also zu erwarten, daß wir bei den ungesättigten Ketonen dann Erfolg haben würden, wenn wir auch hier zu halogenisierten Verbindungen übergingen. Nun sind leider die in der Äthylenlücke völlig halogenisierten Ketone der Dibenzalacetonreihe noch nicht bekannt, wohl auch schwer zugänglich. Dafür steht uns aber in dem Zinckeschen Perchlorindon (III) ein völlig chloriertes Keton zur Verfügung, bei dem, wie bei den nahverwandten Ketonen der Dibenzalacetonreihe die Ketongruppe zwischen zwei Äthylenlücken eingeschaltet ist, ein Keton, welches außerdem in seinem konstitutionellen Aufbau weitgehende Analogie mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid aufweist.

Dieses Keton entsprach in der Tat voll und ganz unseren Erwartungen. Es vereinigt sich, wie Chloranil und Tetrachlorphthalsäureanhydrid, mit Phenolen, Aminen, vor allem aber auch mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu wohl charakterisierten, farbigen Molekülverbindungen, die, soweit sie analysiert worden sind, in folgendem tabellarisch zusammengestellt seien[1]):

C_9Cl_6O, $C_6H_2(CH_3)_4$, *goldgelb*

C_9Cl_6O, $C_6H_4 \diagdown \diagup CH_2$, C_6H_4, *orangefarben*

C_9Cl_6O, $C_{10}H_6 \diagdown \diagup CH_2$, CH_2, *orangefarben*

C_9Cl_6O, $C_{10}H_7.OCH_3(\alpha)$, *braungelb*

C_9Cl_6O, $C_6H_4 \diagdown \diagup C.CH_3$, $NH \diagup CH$, *rotbraun*

C_9Cl_6O, $C_{10}H_7OH(\alpha)$, *rot*

C_9Cl_6O, $C_{10}H_7OH(\beta)$. *orangefarben*

Um nun sicher zu sein, daß wir es bei unseren farbigen Molekülverbindungen der ungesättigten Ketone wirklich mit Verbindungen zu tun haben, die konstitutionell ganz den Chinhydronen entsprechen, war noch, gemäß unserem Programm, festzustellen, ob die Lösungsfarben der ungesättigten Ketone

[1]) Perchlorindon selbst ist goldgelb gefärbt.

Digitized by Google

den für die Chinhydrone charakteristischen Farbgesetzen folgen. Inwieweit dies der Fall ist, mögen die folgenden beiden Tabellen zeigen:

0,01 g Substanz in 1 ccm Lösungsmittel.

	Benzol	Anisol	Guajacol[1])	Anilin	Dimethylanilin
Perchlorindon	gelb	gelb	orangerot	tiefblutrot	undurchsichtig braunviolett
Dibromindon	grünstichig gelb	grünstichig gelb	orangegelb	blutrot	tiefblutrot

0,05 g Substanz in 1 ccm Lösungsmittel
(beim Dicinnamylidenaceton 0,01 g).

	Benzol	Anisol	Phenol	Anilin	Dimethylanilin
CO(CH=CH.C_6H_5)(CH=CH.C_6H_5)	grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelb	goldgelb	orangegelb
CO(CH=CH.C_6H_5)(CH=CH.C_6H_4.OCH_3)	grünstichig gelb	grünstichig gelb	orangestichig gelb	tiefgelb	orangestichig gelb
CO(CH=CH.C_6H_4.OCH_3)(CH=CH.C_6H_4.OCH_3)	grünstichig gelb	grünstichig gelb	orangegelb	tiefgelb	tiefgelb
CO((CH=CH)$_2$$C_6H_5$)((CH=CH)$_2$$C_6H_5$)	grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelb	gelb	orangegelb

Die für die Chinhydrone gültige Regel, daß sich die benzoiden Komponenten nach zunehmender Farbtiefe der Lösungen in die auf S. 244 aufgeführten Reihen einordnen lassen, finden wir auch hier wieder[2]), nur daß bei den Lösungen der ungesättigten Ketone die Farbunterschiede nicht so stark ausgeprägt sind, wie bei den entsprechenden Lösungen chinoider Substanzen.

[1]) Guajacol kann bei der Bestimmung der Lösungsfarben als Ersatz für Phenol dienen.

[2]) Mit der Einschränkung, daß zwischen den Benzol- und Anisollösungen mit bloßem Auge kein Farbunterschied zu erkennen ist.

Digitized by Google

Durch die hier mitgeteilten Tatsachen über das Verhalten ungesättigter Ketone des Typus:

$$R—CH=CH—CO—CH=CH—R$$

gegen Kohlenwasserstoffe, Phenoläther, Phenole und Amine erscheint mir im Zusammenhang mit dem schon früher beschriebenen Verhalten der Dicarbonylverbindungen

$$R—CO—CH=CH—CO—R$$

der endgültige Nachweis erbracht zu sein, daß die Fähigkeit der Chinone zur Chinhydronbildung in keinem direkten Zusammenhang mit ihrer Sechserringstruktur steht, vielmehr durch ihre ungesättigte Ketonnatur bedingt wird.

Versuchsteil.

a) Phenolverbindungen ungesättigter Ketone.

1. Dibenzalaceton-Resorcin (1 : 1).

$(C_6H_5CH = CH)_2CO, C_6H_4(OH)_2$.

Aus einer Lösung gleicher Mole der beiden Komponenten in wenig heißem Benzol scheiden sich beim Erkalten einheitliche gelbe Nadeln vom Schmelzp. 95° aus. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium.

Analyse. Zweimaliges Ausziehen der ätherischen Lösung der Verbindung mit zweifach normalem wäßrigen Alkali; dann dreimaliges Waschen der ätherischen Schicht mit Wasser und Abdampfen des Äthers. Der Rückstand ist reines Keton.

0,1726 g Subst.: 0,1182 g Keton.

Ber. 68,0 Gef. 68,5 Proc. Keton.

2. Dibenzalaceton-α-Naphthol (1 : 2).

$(C_6H_5CH = CH)_2CO, 2C_{10}H_7 \cdot OH$.

Man schmilzt je 0,3 g der Komponenten vorsichtig zusammen, läßt erkalten und löst die erstarrte Schmelze in etwa 1 ccm heißem Benzol. Beim Erkalten der dunkelorangen Lösung scheiden sich gut ausgebildete, kanariengelbe Prismen ab. Schmelzpunkt etwa 68°. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium.

Analyse. (Verfahren siehe unter 1.)

0,1345 g Subst.: 0,0618 g Keton.

Ber. 44,8 Gef. 45,9 Proc. Keton.

Digitized by Google

3. *Dianisalaceton-Resorcin* (*1 : 2*).

$(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH)_2CO$, $2C_6H_4(OH)_2$.

Man löst 0,5 g Dianisalaceton und 0,7 g Resorcin in möglichst wenig heißem Eisessig. Beim Erkalten krystallisieren aus der roten Lösung einheitliche, orangefarbene, unregelmäßig geformte Prismen aus, die bei etwa 88—90° schmelzen. Trocknen neben Chlorcalcium.

Analyse. (Verfahren siehe unter 1.)

0,3249 g Subst.: 0,1860 g Keton. — 0,2028 g Subst.: 0,1152 g Keton.

Ber. 57,4 Gef. 57,2, 56,8 Proc. Keton.

4. *Dianisalaceton-α-Naphthol* (*2 : 3*).

$2(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH)_2CO$, $3C_{10}H_7 \cdot OH$.

In geringer Abänderung des Verfahrens von K. H. Meyer[1]), wurde die Verbindung folgendermaßen erhalten: Eine Lösung von 0,4 g Keton und 0,4 g α-Naphthol in 1 ccm heißem Toluol wurden in einem offenen Schälchen zur Krystallisation gebracht. Es schieden sich feine, orangefarbene Nadeln aus, die bei 69° schmolzen. *Analyse* siehe bei K. H. Meyer.

5. *Dianisalaceton-β-Naphthol* (*2 : 3*).

$2(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH)_2CO$, $3C_{10}H_7 \cdot OH$.

Man schmilzt 1,6 g Dianisalaceton und 1,2 g β-Naphthol (Molekularverhältnis 2 : 3) zusammen, läßt die erstarrte Schmelze 12 Stunden lang stehen und löst sie dann in 3 ccm Toluol unter Erwärmen auf. Die sich beim Erkalten zunächst abscheidenden Kryställchen werden abfiltriert; aus dem Filtrat krystallisiert das reine Additionsprodukt in Form kleiner Blättchen von unregelmäßiger Gestalt aus, die sich aus feinen Nadeln zusammensetzen. Die Krystalle sind gelb gefärbt, sie werden 12 Stunden lang über Paraffin getrocknet. Schmelzpunkt 73—74°.

Analyse. Fünfmaliges Ausschütteln der Chloroformlösung der Verbindung mit zweifach normalem wäßrigem Alkali; dann dreimaliges Waschen der Chloroformschicht mit Wasser und Abdampfen des Chloroforms.

0,1830 g Subst.: 0,1060 g Keton.

Ber. 57,7 Gef. 57,9 Proc. Keton.

---

[1] B. 43, 164 (1910).

Digitized by Google

b) Molekülverbindungen des Perchlorindons.

Das Perchlorindon $C_6Cl_4<^{CO}_{CCl}>CCl$ wurde ausgehend von Brenzcatechin über das Hexachlordiketotetrahydrobenzol durch Umlagerung desselben mit wäßriger Soda in die Hexachlorcyclopentenoxycarbonsäure, und längeres Erhitzen der Säure mit Wasser erhalten.[1]) Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Perchlorindon goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 151—152°; in der Literatur ist der Schmelzpunkt zu 148—149° angegeben.

1. Perchlorindon-Acenaphthen (*1 : 1*) C_9Cl_6O, $C_{12}H_{10}$.

Man löst 0,25 g Perchlorindon und 0,1 g Acenaphthen (Molekularverhältnis $1\,^1/_4 : 1$) in 5 ccm heißem Eisessig; aus der noch warmen Lösung scheiden sich beim Abkühlen orangefarbene Nadeln aus, die sofort abfiltriert und 16 Stunden lang über Natronkalk getrocknet werden. Die Verbindung erweicht bei 129° und schmilzt bei 132—133°.

0,0977 g Subst.: 0,1698 g AgCl.

Ber. 43,34 Gef. 42,99 Proc. Cl.

2. Perchlorindon-Fluoren (*1 : 1*) C_9Cl_6O, $C_{13}H_{10}$.

Man löst 0,2 g Perchlorindon und 0,2 g Fluoren (Molekularverhältnis 1 : 2) in 3 ccm heißem Eisessig. Aus der noch heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten orangefarbene Nadeln aus, die abgesaugt und über Natronkalk getrocknet werden. Schmelzp. 100—102°.

0,0992 g Subst.: 0,1706 g AgCl.

Ber. 42,30 Gef. 42,54 Proc. Cl.

3. Perchlorindon-Durol (*1 : 1*) C_9Cl_6O, $C_6H_2(CH_3)_4$.

Aus der Lösung von 0,25 g Perchlorindon und 0,15 g Durol (Molekularverhältnis 1 : 1,5) in 3 ccm heißem Eisessig krystallisieren beim Erkalten goldgelbe Nadeln aus. Trocknen neben Natronkalk. Zersetzungspunkt 70—71°.

0,0942 g Subst.: 0,1706 g AgCl.

Ber. 45,18 Gef. 44,80 Proc. Cl.

4. Perchlorindon-Skatol (*1 : 1*) C_9Cl_6O, C_9H_9N.

Man löst 0,26 g Perchlorindon und 0,15 g Skatol (Molekularverhältnis 1 : 1,5) in 1,5 ccm Eisessig. Es scheidet sich allmählich ein dunkelbraunes

[1]) Th. Zincke u. Fr. Küster, B. 21, 2719 (1888); Th. Zincke u. H. Günther, A. 272, 253 (1893).

Digitized by Google

Produkt ab, das aus mikroskopisch feinen, rotbraunen Prismen besteht. Schmelzp. 119—121°.

0,0984 g Subst.: 0,1809 g AgCl.

Ber. 45,56 Gef. 45,80 Proc. Cl.

5. Perchlorindon-α-Naphthol (1 : 1).

a) *Produkt aus Benzollösung* (C_9Cl_6O, $C_{10}H_7.OH$, $0{,}5\,C_6H_6$). Man löst 0,2 g Perchlorindon und 0,2 g α-Naphthol unter schwachem Erwärmen in 2 ccm Benzol. Beim Erkalten scheidet sich ein dunkelroter Krystallbrei aus, der abgesaugt und 15 Stunden lang im Vakuum über Natronkalk und Paraffin getrocknet wird. Unter dem Mikroskop bildet das Additionsprodukt ganz feine, unregelmäßig geformte Kryställchen.

Analyse. Benzolhaltige Substanz: 0,0790 g Subst.: 0,1302 g AgCl. — 0,0754 g Subst. verloren, auf 95° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0,0060 g an Gewicht.

Ber. Cl 40,92 Gef. 40,77
„ C_6H_6 7,50 „ 7,96.

Benzolfreie Substanz: 0,0628 g Subst.: 0,1100 g AgCl.

Ber. Cl 44,24 Gef. 43,33.

b) *Produkt aus Eisessiglösung* C_9Cl_6O, $C_{10}H_7OH$, $0{,}5\,CH_3.COOH$. Aus einer Lösung von 0,2 g Perchlorindon und 0,2 g α-Naphthol (Molekularverhältnis 1 : 2) in 1,5 ccm heißem Eisessig scheidet sich das Additionsprodukt beim Abkühlen in roten Prismen ab, die unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussehen. 12 Stunden lang Trocknen über Natronkalk. Schmelzp. 108 bis 109°.

Analysen von Proben verschiedener Darstellung: 0,0987 g Subst.: 0,1646 g AgCl. — 0,1002 g Subst: 0,1710 g AgCl. — 0,0918 g Subst.: 0,1562 g AgCl. — 0,0578 g Subst. verloren bei 95° 0,0030 g an Gewicht.

Ber. Cl 41,64 Gef. 41,25, 42,22, 42,10
„ $CH_3.COOH$ 5,87 „ 5,19.

6. Perchlorindon-β-Naphthol (1 : 1) C_9Cl_6O, $C_{10}H_7.OH$, $0{,}5\,C_6H_6$.

Aus der warmen Lösung von 0,2 g Perchlorindon und 0,1 g β-Naphthol in 0,5 ccm Benzol scheidet sich beim Erkalten (in einem Kölbchen) ein orangefarbener Krystallbrei ab. Fünf Tage lang Trocknen über Chlorcalcium und Paraffin im Vakuum. Schmelzp. 88—91° unter vorhergehendem Sintern. Unter dem Mikroskop unregelmäßig geformte kleine Kryställchen.

0,1010 g Subst.: 0,1708 g AgCl.

Ber. 40,92 Gef. 41,84 Proc. Cl.

Digitized by Google

7. Perchlorindon-α-Naphtholmethyläther (*1 : 1*) C_9Cl_6O, $C_{10}H_7 . OCH_3$.

Man löst Perchlorindon unter vorsichtigem Erwärmen in wenig α-Naphtholmethyläther und läßt erkalten. Es krystallisieren braungelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 100—103° aus. Sie werden zunächst auf Ton vorgetrocknet und dann zwischen 2 Tonplatten abgepreßt.

0,0882 g Subst.: 0,1496 g AgCl.

Ber. 42,96 Gef. 41,96 Proc. Cl.

Der Unterschied zwischen berechnetem und theoretischem Wert wird dadurch bedingt, daß die letzte Spur von anhaftendem Naphthol-methyläther nur sehr schwer zu entfernen ist.

c) Erstarrungspunkte ketonhaltiger Gemische.

Die Erstarrungspunkte der ketonhaltigen Schmelzen wurden in einem Gefäß bestimmt, das etwa 5 cm weit war und sich am untern Ende auf 1 cm verengte. Dicht oberhalb der Verengung war ein seitlicher Tubus zum Einfüllen der Substanzen angebracht. In dem Glasgefäß befand sich ein Glasrührer und das Thermometer zur Ablesung der Erstarrungstemperaturen. Umgeben war das Schmelzgefäß von einem 8 cm weiten Mantelgefäß, das direkt erwärmt und abgekühlt werden konnte. Im Zwischenraum zwischen innerem und äußerem Gefäß war ebenfalls ein Thermometer vorhanden.

Die Ausführung der Versuche geschah im allgemeinen auf die übliche Weise, und zwar so, daß man die Schmelze unter stetem Rühren sich langsam abkühlen ließ. War der Erstarrungspunkt ein wenig unterschritten, so setzte im allgemeinen (eventuell erst nach Zufügen von Impfsubstanz) die Erstarrung ein und das Thermometer stieg etwas, um bald wieder zu fallen. Die maximale Temperatur wurde als Erstarrungstemperatur notiert.

Meist wurden Serienversuche durchgeführt, indem zur reinen Komponente *A* steigende Mengen von *B* und zur reinen Komponente *B* steigende Mengen von *A* zugefügt wurden. Waren die Komponenten relativ leicht zersetzlich, so mußte jedes Gemisch besonders eingewogen und untersucht werden.

In den folgenden Tabellen sind unter *t* die Erstarrungstemperaturen und unter *p* die Prozentgehalte der Schmelzen an Keton angegeben.

1. Benzophenon + Resorcin (Kurventafel I).

Benzophenon war in reinem Zustand käuflich zu haben; Schmelzp. 48°. Das Resorcin des Handels wurde zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert; Schmelzp. 110°.

p	21,9	39,5	53,6	63,7	73,0	87,0 Proc.
t	99	86	68—69	50	29—30	38°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich recht schwer feststellen. Die Erstarrungstemperatur der Schmelze mit 73 Proc. Ketongehalt ließ sich nur so bestimmen, daß die Schmelze zunächst

Digitized by Google

durch dreiwöchentliches Stehen zum Erstarren gebracht und dann sehr vorsichtig aufgetaut wurde. Die Schmelzen (bei etwa gleichem Gehalt an den beiden Komponenten) waren schwach gelblichbraun gefärbt, die erstarrten Massen waren farblos.

2. *Fluorenon + Acenaphthen* (Kurventafel I).

Fluorenon wurde nach der Vorschrift von **Graebe und Rateanu**[1]) durch Oxydation von käuflichem Fluoren mit Natriumbichromat in Eisessiglösung erhalten. Ausbeute 82 Proc. der Theorie; Schmelzpunkt des Fluorenons 83—84°. Das käufliche Acenaphthen war für unsere Zwecke genügend rein; Schmelzp. 95°.

p	84,2	74,3	65,3	56,6	49,8	43,7	35,4	28,4	20,8 Proc.
t	64	56	51,2	57,5	64	69	73,5	78	83°.

Das Krystallisationsvermögen der Schmelzen war ausgezeichnet. Eine Verbindung der Komponenten existiert nicht.

3. *Fluorenon + β-Naphthylamin* (Kurventafel I).

Das käufliche β-Naphthylamin schmolz bei 111°; sein Reinheitsgrad genügte für unsere Zwecke.

Versuchsserie.

p	11,0	26,1	35,0	44,9	59,1	68,8 Proc.
t	109	102	96	89	77	62°.

Einzelversuche.

p	91,5	83,6	70,3	72,3	79,8 Proc.
t	74	69	61	59	64,5°.

Die Erstarrungspunkte waren leicht und sicher zu finden; die Schmelzen (bei etwa gleichen Mengen der Komponenten) waren rotorange gefärbt; nach dem Erstarren war die Farbe rein gelb.

4. *Chalkon + α-Naphthol* (Kurventafel II).

Chalkondarstellung nach **v. Kostanecki**[2]) durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon. Schmelzpunkt des reinen, aus Alkohol umkrystallisierten Produktes 57—58°. Reinigung des käuflichen α-Naphthols durch Destillation und Umkrystallisieren des Destillats aus Benzol; Schmelzpunkt 94°.

Versuchsserie I.

p	10	19,1	30,8	44,2	54,7 Proc.
t	89	87—88	77	60	40°.

[1]) **A. 279**, 257 (1894). [2]) **B. 29, 1492 (1896).**

Digitized by Google

Versuchsserie II.

p	94,8	79,7 Proc.
t	49	38°.

Die dem Eutektikum benachbarten Teile lassen sich nicht aufnehmen, da die betreffenden Schmelzen nicht erstarren wollen. Farbe der Schmelzen (bei etwa gleichen Mengen der Komponenten) schwach orangegelb; die erstarrten Schmelzen sind hellgelb gefärbt.

5. *Chalkon* + *β-Naphthol* (Kurventafel II).

Das käufliche β-Naphthol wurde destilliert und dann aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzp. 122°.

Versuchsserie I.

p	88,1	75,5	62,7	51,4	38,9 Proc.
t	44	37	42—43	69	89°.

Versuchsserie II.

p	10,0	19,6	30,8 Proc.
t	112	106	97—98°.

Einzelversuche.

p	93,7	81,5 Proc.
t	48—49	40°.

Das Diagramm ließ sich im Gegensatz zur Kombination 4 auch in der Nähe des Eutektikums aufnehmen. Eine feste Anlagerungsverbindung existiert nicht. Die Farbe der Schmelzen (bei etwa gleich großen Mengen der Komponenten) ist orangestichig gelb; sie erstarren fast farblos.

6. *Cinnamylidenacetophenon* + *Resorcin* (Kurventafel II).

Cinnamylidenacetophenon wurde nach der Angabe von Scholtz[1]) dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert: goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°. Resorcin war käuflich zu haben; aus Benzol umkrystallisiert: Schmelzp. 110°.

Versuchsserie I.

p	81,8	73,0 Proc.
t	80	65°.

Versuchsserie II.

p	6,0	15,0 Proc.
t	104—105	103°.

Versuchsserie III.

p	27,0	35,4	42,5	55,8	61,7 Proc.
t	101	99	94	81	71°.

Die Feststellung der Erstarrungspunkte bereitete keine Schwierigkeiten. Eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

[1]) B. 28, 1730 (1895).

Digitized by Google

Die bei etwa gleichen Mengen der Komponenten orangefarbenen Schmelzen wurden beim Erstarren wieder gelb.

7. *Dibenzalaceton + Resorcin* (Kurventafel III).

Darstellung des Dibenzalacetons nach Claisen[1]) aus Benzaldehyd und Aceton. Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes 110—112°.

Versuchsserie I.

p	91,0	81,3	73,5	62,2	55,5	49,0	43,6 Proc.
t	100	82	95	96	93	91	95°.

Versuchsserie II.

p	5,0	18,5	29,6	39,4 Proc.
t	110	106	102	98°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich sämtlich leicht durch direktes Beobachten des ersten Auftretens von Kryställchen finden. Das Diagramm zeigt ein gut ausgeprägtes Maximum bei 67—68 Proc. Keton; für eine Verbindung mit dem Molekularverhältnis 1 : 1 der Komponenten berechnet sich ein Ketongehalt von 68,0 Proc.; eine solche Verbindung ließ sich in reinem Zustande isolieren (siehe S. 253).

8. *Dibenzalaceton + α-Naphthol* (Kurventafel III).

Versuchsserie I.

p	9,8	16,4	28,1	47,7 Proc.
t	90	87	78	71°.

Versuchsserie II.

p	90,6	50,5	47,1	42,8	39,0	36,4	32,7 Proc.
	93—94	70	71	72	72	71	73°.

Versuchsserie III.

p	64,6	60,9	55,3 Proc.
t	75	69	69°.

Das Diagramm besitzt ein flaches Maximum, welches einer Verbindung von 1 Mol. Keton auf 2 Mol. α-Naphthol entspricht. Eine solche Verbindung ließ sich in der Tat in reinem Zustand isolieren (siehe S. 253).

---

[1]) A. 223, 139 (1884).

Digitized by Google

9. Dibenzalaceton + β-Naphthol (Kurventafel III).

Versuchsserie I.

p	7,4	20,2	28,7	39,6	48,5 Proc.
t	118	111	106	96	79°.

Versuchsserie II.

p	86,0	73,1	61,2 Proc.
t	100	82	59°.

Die Aufnahme des Diagramms bot keine besonderen Schwierigkeiten. Eine chemische Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

10. Dibenzalaceton + Phenylessigsäure (Kurventafel III).

Phenylessigsäure war in reiner Form vom Schmelzp. 76° käuflich zu haben.

Versuchsserie I.

p	86,5	80,0	63,4	49,6	41,8 Proc.
t	99	92	77	64	58°.

Versuchsserie II.

p	8,2	21,1	31,7	41,0 Proc.
t	72	65	60	58°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich ohne Schwierigkeit bestimmen. Eine Verbindung existiert in festem Zustand nicht. Die Schmelzen sind rotstichig orange, werden aber beim Erstarren fast farblos.

11. Dianisalaceton + α-Naphthol (Kurventafel IV).

Darstellung des Dianisalacetons nach Baeyer und Villiger[1]) aus Anisaldehyd und Aceton über Anisalaceton. Schmelzp. 129°.

Versuchsserie I.

p	89,8	80,3	66,2	59,5	53,5	47,7	43,8 Proc.
t	122	109	82	67	68	66	62—63°.

Versuchsserie II.

p	6,1	14,4	28,7	33,6 Proc
t	93	90	83	78°.

Es existiert ein schwaches, aber deutliches Maximum, welches auf die Verbindung 2 Keton + 3 Naphthol schließen

[1]) B. 35, 1192 (1902).

Digitized by Google

läßt. Diese ist schon von K. H. Meyer[1]) rein dargestellt worden.

12. Dianisalaceton + β-Naphthol (Kurventafel IV).

Versuchsserie I.

p	4,1	16,1	24,8	32,9	Proc.
t	120	116	112	105°	

Versuchsserie II.

p	67,5	61,9	51,0	42,6	36,6 Proc.
t	103—104	79	75	85	98°

Versuchsserie III.

p	86,2	68,5	56,2	47,2	Proc.
t	114—115	90	77	76°	

Die Erstarrungskurve zeigt ein flaches, aber deutliches Maximum, welches auf eine Verbindung von 2 Mol. Keton + 3 Mol. β-Naphthol hinweist. Eine solche Verbindung ließ sich in der Tat isolieren (vgl. S. 254).

13. Dianisalaceton + Nerolin (Kurventafel IV).

Nerolin wurde durch Methylieren von β Naphthol mit Dimethylsulfat und Alkali erhalten. Aus Äther umkrystallisiert: Schmelzp. 72°.

Versuchsserie I.

p	90,3	83,3	72,9	64,5	57,4	53,0	50,2 Proc.
t	121	116	103	97	88,5	86	84°.

Versuchsserie II.

p	7,1	18,7	26,6	34,0	44,2	50,0 Proc.
t	71	68	66	64	75	83,5°

Die leicht zu bestimmenden Erstarrungstemperaturen zeigen, daß in festem Zustand keine Verbindung zwischen Dianisalaceton und Nerolin existiert.

14. Dianisalaceton + β-Naphthylamin (Kurventafel V).

β-Naphthylamin war käuflich zu erhalten. Schmelzp. 111—112°.

Versuchsserie I.

p	83,3	71,4	62,5	48,8	37,5	27,7 Proc.
t	115	103	93	91	98	104°.

[1]) B. 43, 164 (1910).

Digitized by Google

Versuchsserie II.

p	7,4	19,4 Proc.
t	110	107°.

Die leicht zu bestimmenden Erstarrungspunkte weisen auf keine Verbindung zwischen Dianisalaceton und β-Naphthylamin hin.

15. Dianisalaceton m-Nitranilin (Kurventafel V).

m-Nitranilin war käuflich in genügend reiner Form zu erhalten. Schmelzp. 114°.

Versuchsserie I.

p	91,3	71,2	60,9	48,8	39,3 Proc.
t	126	105	88	93	99°

Versuchsserie II.

p	16,7	27,4 Proc.
t	110	105°.

Die Erstarrungspunkte waren leicht festzustellen. Eine Verbindung zwischen Dianisalaceton und m-Nitranilin existiert in festem Zustand nicht. Die gelbstichig roten Schmelzen werden beim Erstarren rein gelb.

16. Dianisalaceton + Acenaphthen (Kurventafel V).

Acenaphthen vom Schmelzpunkt 95° war in reiner Form käuflich zu haben.

Serienversuche.				Einzelversuche.			
p	63,2	40	31,6 Proc.	*p*	86,9	73,7	69,1 Proc.
t	85	80,5	83,5°.	*t*	114	100	93°.

Die Schmelzen krystallisieren gut; eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

17. Dianisalaceton + Resorcin (Kurventafel VI).

Serienversuche I.

p	89,7	83,9	76,5	69,3	60,5	51,5	44,8 Proc.
t	111	100	92—93	95	96	91	92°.

Serienversuche II.

p	9,1	23,1	35,1 Proc.
t	110	108	103°.

Die Schmelzpunktskurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum, welches auf eine Molekülverbindung von der Zusammen-

Digitized by Google

setzung 1 Mol Keton + 2 Mol. Resorcin hinweist. Diese Verbindung ließ sich in reinem Zustand isolieren (vgl. S. 254).

18. Dianisalaceton + Phenylessigsäure (Kurventafel VI).

Serienversuch I.

p	78,1	65,8	54,9	43,1	33,8 Proc.
t	109	94—95	81—83	64—65	64—65°.

Serienversuch II.

p	8,1	17,4	32,1 Proc.
t	74	71	66—67°.

Die leicht zu bestimmenden Erstarrungspunkte zeigen keine Verbindung des Dianisalacetons mit Phenylessigsäure an. Die kanariengelben Schmelzen werden beim Erkalten fast farblos.

19. Dianisalaceton + Benzoesäure (Kurventafel VI).

Die käufliche Benzoesäure schmolz bei 121°; sie war für unsere Versuche genügend rein.

Serienversuch I.

p	7,5	14,9	25,9	34,3	42,8	49,1	58,0 Proc.
t	121—122	119	113—114	109	104	100	91—92°.

Serienversuch II.

p	81,7	72,7	61,5	53,3 Proc.
t	111	99	85	95°.

Eine krystallisierte Verbindung von Dianisalaceton und Benzoesäure ließ sich nicht nachweisen. Die Schmelzen sind orangestichig gelb gefärbt, beim Erstarren werden sie hell gelbstichig.

Digitized by Google

Molekülverbindungen der aromatischen Aminoketone;

von *Paul Pfeiffer.*

Mit 6 Figuren im Text.

(Experimentell bearbeitet von *F. Goebel* und *Olga Angern.*)

(Eingegangen am 13. Oktober 1924.)

In der voranstehenden Mitteilung über „Chinhydrone" haben wir zu zeigen versucht, daß sich die ungesättigten Ketone:

$$R—CH=CH—CO—CH=CH—R$$

weitgehend den Chinonen an die Seite stellen, indem sie wie diese mit benzoiden Substanzen charakteristische, farbige Molekülverbindungen geben, die ganz den Farbgesetzen der Chinhydrone folgen. Ein in mancher Beziehung abweichendes Verhalten weisen die aromatischen, gesättigten und ungesättigten *Amino*ketone auf, so daß es uns lohnend erschien, auch sie einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, über deren Ergebnis im folgenden berichtet sei.

a) Charakterisierung und Konstitution der Molekülverbindungen der Aminoketone.

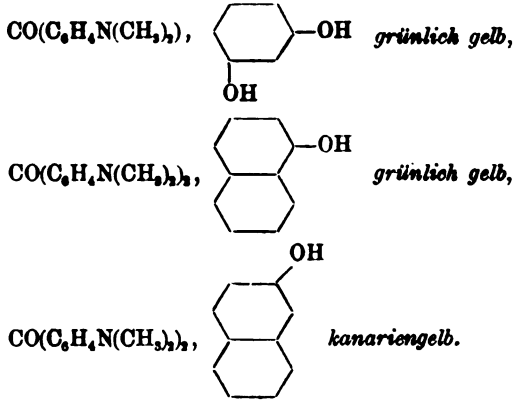
Unsere erste Aufgabe bestand darin, möglichst verschiedenartige Verbindungen zwischen Aminoketonen und benzoiden Substanzen darzustellen. Es wurden daher zahlreiche Schmelzpunktskurven von Gemischen aus Aminoketonen einerseits und aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Aminen, Phenolen und Phenoläthern andererseits aufgenommen.[1])

Als einfachstes Keton wählten wir p-Dimethylaminobenzophenon, welches mit β-Naphthol zusammengeschmolzen wurde. Eine krystallisierte Verbindung ließ sich nicht nachweisen. Das Schmelzdiagramm (Kurventafel VI) zeigte weder einen domförmigen Teil, noch einen Knick in einem der beiden Äste. Besonders eingehend wurde das p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon (Michlersches Keton) untersucht. Dieses Keton gibt — nach den Schmelzpunktskurven zu schließen — weder mit dem Kohlenwasserstoff Acenaphthen, noch mit den Aminen

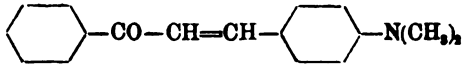
1) Vgl. die Kurventafeln am Schlusse der Arbeit.

Digitized by Google

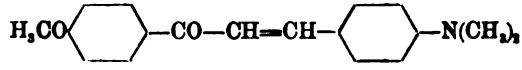
β-Naphthylamin, m-Nitranilin, Benzidin und Skatol, noch mit den Phenoläthern β-Naphtholmethyläther und p,p'-Dimethoxystilben krystallisierte Additionsprodukte (Kurventafeln I und II). Auch der Alkohol Menthol (Kurventafel III) und die organischen Säuren Phenylessigsäure, m-Oxybenzoesäure und α-Naphthoesäure (Kurventafel IV) erwiesen sich als indifferent gegen Michlersches Keton. Dagegen addieren sich die Phenole Resorcin, α-Naphthol und β-Naphthol an Michlersches Keton zu wohlcharakterisierten Verbindungen, von denen die Resorcinverbindung homogen, die Naphtholverbindungen aber unter Zersetzung (inhomogen) schmelzen (Kurventafel III). Aus geeigneten Lösungsmitteln ließen sich die Phenolverbindungen in gut krystallisierter Form erhalten; sie sind grünstichig gelb gefärbt, bilden sich also aus den farblosen Komponenten unter ausgesprochener Farbvertiefung. Es kommen ihnen die folgenden Formeln zu:



Von Aminoketonen mit *einer* Äthylenlücke wurden p-Dimethylaminobenzalacetophenon und p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenon

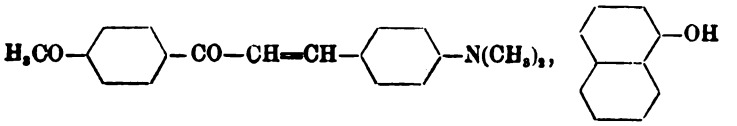


und



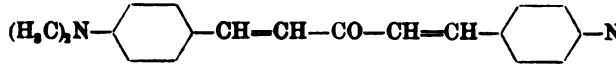
näher untersucht (Kurventafel VI). Es zeigte sich, daß eine Verbindung zwischen Dimethylaminobenzal-methoxyacetophenon und α-Naphthol von der Formel:

Digitized by Google

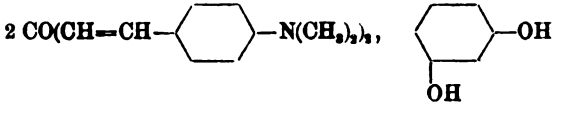


existiert; sie ließ sich aus wenig Eisessig in schönen orangefarbenen Krystallen erhalten.

Als letztes Keton wählten wir das p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton:



Es wurde mit Acenaphthen, Nerolin, m-Nitranilin, β-Naphthylamin und Resorcin zusammengeschmolzen (Kurventafel V). Die Schmelzen erstarrten im allgemeinen recht schwer; immerhin konnten die meisten Erstarrungspunkte einwandfrei bestimmt werden; nur bei den tief dunkelroten, sirupartigen Schmelzen des Ketons mit Resorcin versagten alle Kunstgriffe. Die erhaltenen Kurvenbilder (beim Acenaphthen, Nerolin, m-Nitranilin, β-Naphthylamin) bestehen ganz allgemein aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt schneiden; feste Additionsprodukte existieren in diesen Fällen also nicht. Es gelang aber, durch Krystallisation aus Benzollösung, eine Verbindung zwischen unserem Aminoketon und *Resorcin* in tieffarbigen Krystallen mit grünem Oberflächenglanz zu fassen; es kommt ihr die Formel:



zu.

Nachdem wir so eine Reihe von Molekülverbindungen zwischen Aminoketonen und Phenolen isoliert hatten, war es für uns von besonderem Interesse, festzustellen, ob diese Verbindungen nahe Beziehungen zu den Chinhydronen aufweisen oder nicht. Zur Lösung dieser Frage wurden die Farbreaktionen der Aminoketone mit Benzol, Anilin, Dimethylanilin und Guajacol miteinander verglichen; sie sind in der umstehenden Tabelle zusammengestellt.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt uns sofort, daß wir es hier mit ganz anderen Gesetzmäßigkeiten wie bei den Chin-

Digitized by Google

	Benzol	Anisol	Dimethyl-anilin	Anilin	Guajacol
$CO\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_5\end{matrix}$	farblos	farblos	fast farblos	ganz schwach grünstichig gelb	grünstichig gelb
$CO\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$	farblos	farblos	farblos	hellgelb	grünstichig gelb
$CO\begin{matrix}C_2H_2.C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_5\end{matrix}$	grünstichig gelb	grünstichig gelb [1])	gelb	gelborange	rotorange
$CO\begin{matrix}C_2H_2.C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4.OCH_3\end{matrix}$	grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelb	orangegelb	rotorange
$CO\begin{matrix}C_2H_2.C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_2H_2.C_6H_4.OCH_3\end{matrix}$	goldgelb	hell gelborange	gelborange	orangerot	rot
$CO\begin{matrix}C_2H_2.C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_2H_2.C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$	orangegelb	gelborange	gelborange	rotorange	rot

[1]) Tiefer als mit Benzol.

Digitized by Google

hydronen zu tun haben. Während die Chinone die tiefsten Farben mit Dimethylanilin geben, weit tiefere wie mit Anilin und Phenolen, finden wir hier gerade umgekehrt, daß Anilin und vor allem Phenol dem Dimethylanilin an Farbwirkung weit überlegen sind. Die Phenole rücken hier ganz in den Vordergrund, Dimethylanilin gibt Lösungen, die nur wenig tiefer farbig wie die Benzollösungen sind. Statt der für die Chinhydrone charakteristischen Reihen (siehe vorstehende Arbeit):

Benzol < Anilin < Dimethylanilin
Benzol < Phenol < Dimethylanilin

haben wir hier die Gruppierungen:

Benzol < Dimethylanilin < Anilin
Benzol < Dimethylanilin < Phenol.

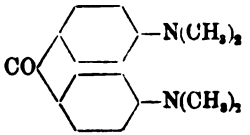
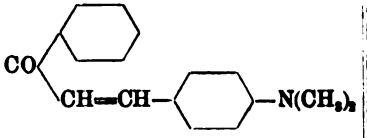
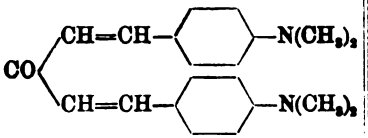
Diese charakteristischen Unterschiede in den Farbenregeln beider Verbindungsreihen können nur konstitutionell bedingt sein, d. h. die Chinhydrone und die Phenolverbindungen der Aminoketone sind ganz verschiedenartig aufgebaut. Für die Chinhydrone steht meines Erachtens fest, daß in ihnen die benzoide Komponente vermittelst der ungesättigten Ringkohlenstoffatome an die chinoide Komponente gebunden ist. Für die Phenolverbindungen und für die bisher nur in Lösung bekannten Anilinverbindungen der Aminoketone mache ich die Annahme, daß in ihnen die Phenol- bzw. Anilinkomponente durch den Hydroxyl- bzw. Aminwasserstoff an das Aminoketon geknüpft ist.

Es erklärt sich so zunächst einmal die Tatsache, daß sich die Phenoläther und tertiären aromatischen Amine — soweit wir das aus den Farbreaktionen schließen dürfen — nicht oder kaum mit Aminoketonen verbinden. Die Lösungen der Aminoketone in Anisol und Dimethylanilin sind nur wenig tiefer farbig wie die Lösungen in Benzol.

Auch die Tatsache, daß sich die Aminoketone unter Farbvertiefung (verglichen mit der Farbe der Benzollösungen) in Alkoholen, aber ohne eine solche in Äther lösen, wird uns nun leicht verständlich, da ja die Alkohole, ebenso wie die Phenole, Hydroxylwasserstoff besitzen, der dem Äther fehlt. Die folgende Tabelle zeigt uns die charakteristischen Farbunterschiede zwischen alkoholischen und ätherischen Lösungen der Aminoketone:

Digitized by Google

0,01 g Keton in 1 ccm Flüssigkeit.

	Benzol	Äther	Alkohol
	farblos	farblos	hellgrünstichig gelb
	grünstichig gelb	grünstichig gelb	orangegelb
	orangegelb	grünstichig gelb (nicht ganz gelöst)	orangerot

Fügen wir unserer obigen Annahme über die Konstitution der Phenol-, Alkohol- und Anilinverbindungen der Aminoketone noch die weitere hinzu, daß der Hydroxylwasserstoff, bzw. Aminwasserstoff an den *Carbonylsauerstoff* des Aminoketons gebunden ist, so erklärt sich auch recht einfach die tiefe Farbe unserer Molekülverbindungen. Sie stellen sich dann ganz den halochromen Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone an die Seite. Die Annahme einer Anlagerung der Phenole und Alkohole an die Aminogruppe der Aminoketone würde die Farbvertiefung ganz unerklärt lassen.

. Halochrome Verbindungen von *Amino*ketonen mit Metallsalzen und Säuren waren mit Sicherheit bisher noch nicht bekannt, sie lassen sich aber leicht darstellen; über sie soll in der nächsten Abhandlung berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, daß sich die Aminoketone in organischen Säuren unter starker Farbvertiefung lösen, indem offenbar bei der Anlagerung der Säure der Carbonylsauerstoff gegenüber dem Aminstickstoff bevorzugt wird. Von den entstehenden halochromen Salzen, die ganz den Phenolverbindungen entsprechen, konnte das Acetat des Tetramethyldiaminodibenzalacetons in krystalli-

Digitized by Google

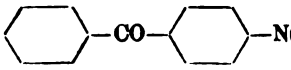
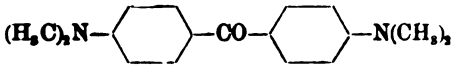
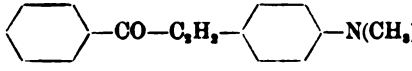
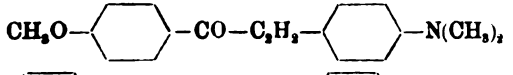
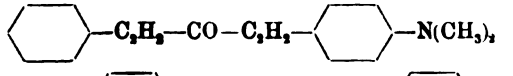
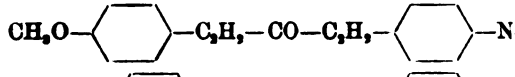
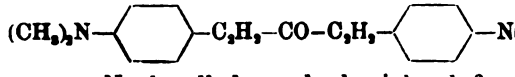
sierter Form isoliert werden. Es bildet dunkelrote Blättchen von der Formel:

$$CO(CH{=}CH.C_6H_4N(CH_3)_2)_2,\ CH_3COOH,$$

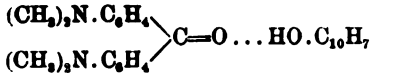
die beim Erhitzen orangegelb verwittern.

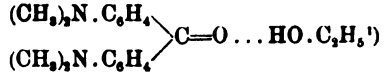
Recht anschaulich ist die folgende Zusammenstellung der Lösungsfarben der Aminoketone in Benzol und in Essigsäure; es zeigt sich ganz allgemein, daß die Essigsäurelösungen weit tieferfarbig als die Benzollösungen sind. Die Lösungen in Propionsäure, Buttersäure usw. entsprechen ganz denen in Essigsäure.

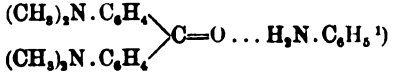
0,01 g Keton in 1 ccm Flüssigkeit.

	Benzol	Essigsäure
	farblos	grünstichig gelb
	farblos	intensiv gelb
	grünstichig gelb	gelborange
	grünstichig gelb	tiefgelb
	gelb (nicht ganz gelöst)	tief blutrot
	tiefgelb (nicht ganz gelöst)	tief blutrot
	orangegelb	tief blutrot

Nach alledem glaube ich, daß wir für die Verbindungen der Aminoketone mit Phenolen, Alkoholen, aromatischen Aminen und organischen Säuren die folgenden Konstitutionsformeln als begründet annehmen dürfen:

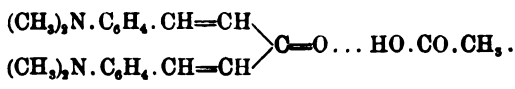






[1]) Nicht in festem Zustand isoliert.

Digitized by Google



usw.

Sie weichen von unseren Chinhydronformeln erheblich ab.[1]) Während in den Chinhydronen und den mit ihnen verwandten Verbindungen die benzoide Komponente durch die ungesättigten Ringkohlenstoffatome an die chinoide Komponente gebunden ist, sehen wir, daß bei den Molekülverbindungen der Aminoketone der Hydroxyl-, bzw. Aminwasserstoff die gegenseitige Bindung der Komponenten übernimmt.

Es ist aber nicht anzunehmen, daß diese beiden Klassen von Molekülverbindungen scharf voneinander getrennt sind; sie sind meines Erachtens durch zahlreiche Übergangsglieder miteinander verknüpft. Die Chinhydrone einerseits und die Phenolverbindungen der Aminoketone andererseits bilden nur die äußersten Glieder einer großen Übergangsreihe. In dieser Übergangsreihe überwiegt je nach dem vorliegenden Falle bald die Affinitätswirkung der ungesättigten Ringkohlenstoffatome, bald die des Hydroxylwasserstoffs. Bei der Bildung der Chinhydrone aus Phenolen und halogenisierten Chinonen scheinen wir es mit einer reinen Wirkung des Affinitätsfelds der ungesättigten Ringkohlenstoffatome, bei der Bildung der Phenolverbindungen der aromatischen Aminoketone mit einer reinen Affinitätswirkung des Hydroxylwasserstoffs zu tun haben.

b) Beitrag zur Frage nach der Lokalisation der Nebenvalenzkräfte.[2])

Im Anschluß an unsere bisherigen Entwicklungen sollen noch einige Tatsachen erörtert werden, die im Zusammenhang mit der Frage nach der Lokalisation der Nebenvalenzkräfte (Restaffinitäten) in organischen Verbindungen stehen.

Im Wasser haben wir bekanntlich spezifische Restaffinitäten am Sauerstoff und am Wasserstoff; im Ammoniak läßt sich nur am Stickstoff Restaffinität nachweisen; im Methan besitzt weder der Kohlenstoff, noch der Wasserstoff ausgesprochenes Additionsvermögen.

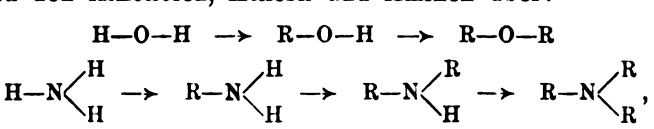
---

[1]) Vgl. aber die Willstätterschen Chinhydronformeln.

[2]) Vgl. hierzu P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 137, 275 (1924).

Digitized by Google

Ersetzen wir nun im Wasser und im Ammoniak die Wasserstoffatome der Reihe nach durch *Alkylreste*, gehen wir also zu den Alkoholen, Äthern und Aminen über:



so wird damit der Gesamtcharakter der Verbindungen nicht wesentlich verändert. Die Zentralatome Sauerstoff und Stickstoff besitzen auch in den Alkoholen, Äthern und Aminen große Affinität zu Metallsalzen und Säuren; die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind in den Aminen, ebenso wie im Ammoniak, ganz indifferent bei Additionsreaktionen.

Wie steht es nun mit dem an *Sauerstoff* gebundenen Wasserstoff? Im Wasser vermag er Ammoniak und Amine anzulagern, indem so die nur bei überschüssigem Wasser beständigen Ammoniumhydroxyde entstehen.

Über eine entsprechende Addition von Ammoniak und Aminen an den Hydroxylwasserstoff der Alkohole ist noch nichts bekannt. Dafür aber wissen wir jetzt (vgl. den ersten Teil dieser Abhandlung), daß sich der Hydroxylwasserstoff der Alkohole an den Carbonylsauerstoff der Aminoketone anzulagern vermag, wobei sich charakteristisch gefärbte Molekülverbindungen bilden, die, ebenso wie die Ammoniumhydroxyde, nur beim Überschuß einer der beiden Komponenten beständig zu sein scheinen.

Von Interesse ist hierbei, daß die Farbtiefe der alkoholischen Lösungen der Aminoketone nicht nur von der Natur des Ketons, sondern auch wesentlich von der des Alkohols abhängt. Wenn wir die Farbtiefe der alkoholischen Ketonlösungen (bei Anwendung des gleichen Aminoketons) als relativen Maßstab für die Affinität zwischen Keton und Alkohol betrachten, was natürlich nur in erster Annäherung erlaubt ist, so können wir sagen, daß der ungesättigte Allylalkohol die größte Affinität zu den Aminoketonen besitzt, ihm schließen sich der Benzylalkohol und die gesättigten primären und sekundären Alkohole an, deren Affinität um so geringer wird, je größer ihr Molekulargewicht ist. Die tertiären Alkohole scheinen sich kaum noch an die Aminoketone anzulagern; die

Digitized by Google

Lösungen der Ketone in diesen Alkoholen sind kaum tieferfarbig als die entsprechenden Benzollösungen.

Farbe der alkoholischen Lösungen des Tetramethyldiaminodibenzalacetons.

(Farbe der Benzollösung orangestichig gelb.)

Lösungen in primären Alkoholen:

$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$	$C_6H_5.CH_2OH$	CH_3OH
blutrot	*orangerot* (tieferfarbig als die Lösung in CH_3OH)	*orangerot* (etwas tieferfarbig als die Lösung in C_2H_5OH)
CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$
orangerot	*orangerot*	*orangefarben*

$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$
gelborange.

Lösungen in sekundären und tertiären Alkoholen.

$(CH_3)_2CHOH$	$(C_6H_5)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
orangerot	*orangerot*	*goldgelb*

$(C_6H_5)_3COH$
orangestichig gelb.

Weitere additionsfähige Systeme entstehen, wenn wir im Wasser und Ammoniak je ein Wasserstoffatom statt durch einen Alkyl- durch einen *Phenylrest* ersetzen, also zu den Phenolen und aromatischen Aminen übergehen.

Von den Alkoholen unterscheiden sich die Phenole wesentlich dadurch, daß in ihnen *drei* Additionszentren vorhanden sind, ein solches am Hydroxylsauerstoff, ein zweites am Hydroxylwasserstoff und ein drittes, welches den Alkoholen fehlt, an den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen. Uns interessiert hier die Restaffinität des Hydroxylwasserstoffs. Diese kommt besonders schön im Verhalten der Phenole gegen Aminoketone zur Geltung. Wir haben ja oben gesehen, daß die Phenole mit Aminoketonen tieffarbige Molekülverbindungen geben, in denen der Hydroxylwasserstoff der Phenole per Nebenvalenzkraft an den Carbonylsauerstoff der Aminoketone gebunden ist.

Die Lösungsfarben der Aminoketone in Phenolen sind noch bedeutend tiefer wie die entsprechender alkoholischer Lösungen. Sie sind so ausgeprägt und unterscheiden sich so scharf von

Digitized by Google

den Farben der Phenolätherlösungen der Aminoketone, die nur wenig von denen entsprechender Benzollösungen abweichen, daß man die Aminoketone direkt als Reagenzien benutzen kann, um in käuflichen Phenoläthern Phenole nachzuweisen.

Geeignet hierzu ist z. B. das Michlersche Keton, das sich in reinen Phenoläthern ganz farblos löst, mit Phenolen aber grünstichig gelbe Lösungen gibt; vergleichende Versuche haben gezeigt, daß man im Anisol noch 1 Proc. Phenol mit Hilfe von Michlerschem Keton nachweisen kann. Die käuflichen Phenoläther Anisol, o-Kresolmethyläther und Hydrochinondimethyläther erwiesen sich bei der Prüfung mit Michlerschem Keton als phenolhaltig. Michlersches Keton löste sich in ihnen mit grünstichig gelber Farbe; erst nach mehrfachem Durchschütteln mit wäßrigem Alkali lösten die Phenoläther Michlersches Keton farblos auf. Ein noch empfindlicheres Reagens auf Phenole wie Michlersches Keton ist das p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton. Eine Lösung von 0,1 Proc. Phenol in Anisol gibt mit diesem Reagens noch eine tiefere Lösungsfarbe als reines Anisol (es wurden 0,05 g Aminoketon auf 2 ccm reines bzw. phenolhaltiges Anisol genommen).

Auch im *Anilin* haben wir, wie in den Phenolen, *drei* charakteristische Additionszentren, während ja die aliphatischen Amine nur ein solches besitzen.

Beiden Klassen von Aminen gemeinschaftlich ist die Additionsstelle am *Stickstoff*; sie bedingt die Anlagerung von Metallsalzen und Säuren. Daß bei den aromatischen Aminen die *ungesättigten Ringkohlenstoffatome* ein zweites Additionszentrum bilden, ist, in Analogie mit dem Verhalten der Phenole, ohne weiteres zu erwarten. Auf die Absättigung dieser Atome führen wir die Entstehung chinhydronartiger Verbindungen aus Chinonen und aromatischen Aminen zurück.

Daß aber bei den aromatischen Aminen auch die am Stickstoff gebundenen *Wasserstoffatome* additionsfähig sind, konnte man a priori nicht wissen, da sich diese Wasserstoffatome sowohl beim Ammoniak, wie bei den primären und sekundären aliphatischen Aminen indifferent verhalten. Auf der Additionsfähigkeit dieser Wasserstoffatome beruhen nach unseren obigen Erörterungen die Farbenreaktionen zwischen Anilin (dem sich auch Monomethylanilin anschließt) und den aromatischen Aminoketonen.

Digitized by Google

Eine einfache Erklärung für die Additionsfähigkeit des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs im Anilin und verwandten Aminen ist wohl folgende: Die aromatischen Reste beanspruchen einen relativ großen Betrag der Affinität des Stickstoffs für sich.[1]) Dadurch hat der Stickstoff nicht mehr genügend Affinität zur Verfügung, um den Wasserstoff fest zu binden. Am Wasserstoff bleibt so freie Affinität übrig, die zu Additionsreaktionen Veranlassung gibt.

Versuchsteil.

A. Phenolverbindungen der Aminoketone.

1. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon-Resorcin (1 : 1).

$CO(C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2 , C_6H_4(OH)_2 .$

Man löst 0,25 g Resorcin und 0,6 g Michlersches Keton in etwa 25 cm siedendem Benzol und läßt die Lösung ganz langsam erkalten. Allmählich scheiden sich schöne, citronengelbe, feine Nadeln ab, die schnell abgesaugt werden, da aus der Mutterlauge leicht reines Michlersches Keton auskrystallisiert. Trocknen über Chlorcalcium; Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 127—128°.

Analyse. Trennung von Keton und Resorcin durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Verbindung mit wäßrigem Alkali.

0,2027 g Subst.: 0,1423 g Keton.

Ber. 70,9 Gef. 70,2 Proc. Keton.

2. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon-α-Naphthol (1 : 1).

$CO(C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2 , C_{10}H_7 . OH .$

Man schmilzt 0,37 g Keton und 0,37 g α-Naphthol zusammen und löst die erstarrte Schmelze in 1 cm Eisessig. Aus der Eisessiglösung scheiden sich allmählich unregelmäßig gestaltete, citronengelbe Krystalle ab, die neben Natronkalk getrocknet werden. Schmelzpunkt unter Zersetzung 87—88°.

Analyse. (Wie unter 1). 0,1572 g Subst.: 0,1003 g Keton.

Ber. 65,0 Gef. 63,8 Proc. Keton.

---

[1]) Dadurch wird bedingt, daß die Metallsalze und Säuren von aromatischen Aminen weniger fest wie von aliphatischen gebunden werden.

Digitized by Google

3. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon-β-Naphthol (1 : 1).

$CO(C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2$, $C_{10}H_7 . OH$.

Man läßt eine Lösung von 0,37 g Michlerschem Keton und 0,2 g β-Naphthol in 1 cm Benzol langsam krystallisieren. Aus der orangefarbenen Lösung (Ablauf hellgelb) scheiden sich grünstichig gelbe, kompakte Prismen ab, deren Strich auf Ton hellgelb ist. Die Farbe dieser β-Naphtholverbindung ist weniger tief wie die der entsprechenden α-Verbindung. Zersetzungspunkt der neben Chlorcalcium getrockneten Substanz 106—107°.

0,2903 g Subst.: 0,1920 g Keton.

Ber. 65,0 Gef. 66,1 Proc. Keton.

4. p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenon-α-Naphthol (1 : 1).

$(CH_3)_2N . C_6H_4 . CH = CH . CO . C_6H_4 . OCH_3$, $C_{10}H_7 . OH$.

Man schmilzt 0,3 g Keton und 0,3 g α-Naphthol zusammen und löst die erstarrte Schmelze in 1 cm Toluol. Allmählich scheiden sich orangefarbene Kryställchen aus, die neben Chlorcalcium getrocknet werden. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 80°.

Trennung von Keton und α-Naphthol durch Ausschütteln der Chloroformlösung mit wäßrigem Alkali.

0,2104 g Subst.: 0,1383 g Keton.

Ber. 66,1 Gef. 65,7 Proc. Keton.

5. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton-Resorcin (2 : 1).

$2((CH_3)_2N . C_6H_4 . CH = CH)_2CO$, $C_6H_4(OH)_2$.

Man löst 0,3 g Keton und 0,3 g Resorcin (Molekularverhältnis 1 : 3) in 20 ccm siedendem Benzol. Die zunächst durchsichtig rote Lösung wird beim Abkühlen immer dunkler und schließlich undurchsichtig rot. Allmählich scheiden sich dann stark glänzende Nadeln ab, die einen grünen Oberflächenschimmer besitzen. Der Strich der Krystalle auf Ton ist grünschwarz mit violettem Stich; sie werden neben Chlorcalcium getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 105—107°.

0,1270 g Subst.: 0,1098 g Keton.

Ber. 85,3 Gef. 86,5 Proc. Keton.

Digitized by Google

B. Erstarrungspunkte ketonhaltiger Gemische.

Über die Ausführung der Versuche siehe die näheren Angaben in der vorhergehenden Mitteilung (S. 257).

In den folgenden Tabellen sind unter *t* die Erstarrungstemperaturen und unter *p* die Prozentgehalte der Schmelzen an Keton angegeben. Die Kurventafeln stehen auf S. 287—289.

1. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + Acenaphthen (Kurventafel I).

Das aus 96-proc. Alkohol umkrystallisierte Michlersche Keton schmolz bei 172°. Das käufliche Acenaphthen war genügend rein; Schmelzp. 95°

Versuchsserie I.

p	93,7	78,1	66,4	59,7	48,8	43,4	39,3 Proc.
	163	148	132	122	107,5	99,5	92°.

Versuchsserie II.

p	3,8	9,7	17,2 Proc.
t	93	90	87,5°.

Eine feste Verbindung der beiden Komponenten existiert unter den Versuchsbedingungen nicht. Die *schwach* hellgelben Schmelzen werden beim Erstarren so gut wie farblos.

2. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + Nerolin (Kurventafel I).

Das durch Methylieren von β-Naphthol mit Dimethylsulfat und Alkali dargestellte Nerolin zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Äther einen Erstarrungspunkt von 75°.

Versuchsserie I.

p	91,3	77,8	73,9	68,7	64,8	58,8	51,9	44,5 Proc.
t	164	149,5	145	139	135	127,5	120	114°.

Versuchsserie II.

p	19,8	28,0	41,2 Proc.
t	71—72	83	108°.

Versuchsserie III.

p	3,0	5,8	7,4	11,4	16,4	18,1	20,5 Proc.
t	74	73	73	72	71	69	72°.

Die Erstarrungspunkte waren leicht und sicher zu bestimmen. Die *schwach* hellgelb gefärbten Schmelzen waren nach dem Erstarren farblos.

Digitized by Google

3. *p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + p,p'-Dimethoxystilben* (Kurventafel I).

Darstellung des Dimethoxystilbens nach Elbs[1]) über das Dianisyltrichloräthan. Schmelzp. 211°.

Versuchsserie I.

p	89,4	79,3	30,0	60,9	54,5	44,7 Proc.
t	168	163	173	181	186	194°.

Versuchsserie II.

p	21,4	34,0	45,9 Proc.
t	207	203	194°.

Trotz des hohen Schmelzpunktes des Dimethoxystilbens konnten die Erstarrungspunkte sicher bestimmt werden. Die gelbstichige Farbe der Schmelzen verschwindet beim Erstarren fast vollständig.

4. *p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + β-Naphthylamin* (Kurventafel II).

Das käufliche β-Naphthylamin war für unseren Zweck rein genug; es schmolz bei 111°.

Versuchsserie I.

p	4,2	11,1	18,4	26,2	35,2 Proc.
t	110	109	107	103	98°.

Versuchsserie II.

p	69,8	51,7	41,7 Proc.
t	139	113	94°.

Einzelversuche.

p	47,8	51,3	59,5	88,2 Proc.
t	108	111	127	162°.

Da die Schmelzen zu starken Unterkühlungen neigen, so müssen sie zur Feststellung der Erstarrungspunkte geimpft und gut gerührt werden. Die rotstichiggelb gefärbten Schmelzen erstarren fast farblos. Eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

5. *p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + m-Nitranilin* (Kurventafel II).

Das käufliche, für unseren Zweck genügend reine m-Nitranilin schmolz bei 114°.

	Versuchsserie I.					Versuchsserie II.	
p	81,4	64,9	57,1	49,0	40,7 Proc.	*p*	13,2	31,8 Proc.
t	154	132	119	105	99°.	*t*	111	104°.

[1]) J. pr. Ch. (2) 47, 44 (1893).

Digitized by Google

Beim Abkühlen der Schmelzen tritt sehr leicht starke Unterkühlung ein. Die Schmelzen müssen daher geimpft werden; sie sind rotstichiggelb gefärbt und erstarren hellgelb. Eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

6. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + Benzidin (Kurventafel II).

Das käufliche Benzidin war genügend rein; es schmolz bei 128°.

Versuchsserie I.				Versuchsserie II.				
p	81,0	65,3 Proc.		*p*	11,6	26,9	38,7	46,5 Proc.
t	164	158°.		*t*	122	120	138	147°.

Einzelversuch.

p	51,2 Proc.
t	149°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich leicht und sicher bestimmen. Die orangeroten Schmelzen wurden beim Erstarren fast farblos. Eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

7. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + Skatol (Kurventafel II).

Das käufliche Skatol war genügend rein; es schmolz bei 95°.

Versuchsserie I.

p	91,6	77,4	68,4	55,1	47,1 Proc.
t	166	150	139	110	85°.

Versuchsserie II.

p	10,0	27,4	40,8 Proc.
t	89	76	54°.

Die Lage der im allgemeinen gut zu bestimmenden Erstarrungspunkte zeigt uns die Abwesenheit einer Verbindung. Die rotbraunen Schmelzen wurden beim Erstarren fast farblos.

8. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + Menthol (Kurventafel III).

Das käufliche Menthol schmolz bei 41°; es war für unseren Zweck genügend rein.

Versuchsserie I.

p	16,1	31,6	42,9	49,5	59,4 Proc.
t	103	119	129	133	140°.

Versuchsserie II.				Versuchsserie III.		
p	9,8	7,1	4,6 Proc.	*p*	3,8	3,0 Proc.
t	88	83	73°.	*t*	62	56°.

Digitized by Google

Einzelversuche.

p	69,2	73,9	80,7	1,0 Proc.
t	149	152	158	42°.

Die Erstarrungspunkte ließen sich leicht ermitteln. Das Diagramm besitzt keinen eutektischen Punkt. Die Komponenten geben eine stetige Reihe von Mischkrystallen.

9. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + Resorcin (Kurventafel III).

Serienversuch I.

p	8,9	16,3	28,0 Proc.	
t	108	105	100°.	

Serienversuch II.

p	58,3	48,4	40,8	33,3 Proc.
t	124	116	108	99—100°.

Serienversuch III.

p	77,3	73,1	69,4	66,0 Proc.
t	130	130	131	130°.

Serienversuch IV.

p	85,9	79,7	74,3 Proc.
t	155	140	129°.

Einzelversuche.

p	95,2	88,2	78,2	76,1 Proc.
t	170	158	133	128°.

Die einzelnen Erstarrungspunkte sind leicht zu bestimmen; bei etwa 70 Proc. Keton weist das Diagramm ein Maximum auf, welches zwischen 2 Eutektika liegt. Diesem Maximum entspricht eine Verbindung 1 Keton + 1 Resorcin, die sich in der Tat isolieren ließ (siehe S. 276).

10. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + α-Naphthol (Kurventafel III).

Das käufliche α-Naphthol wurde durch Destillation und Krystallisation des Destillats aus Alkohol gereinigt. Schmelzp. 94°.

Versuchsserie I.

p	83,9	72,2	65,0	54,7	45,2 Proc.
t	154	127	111	83	67°.

Einzelversuch.

p	44,4 Proc.
t	65°.

Versuchsserie II.

p	9,3	18,1	34,0 Proc.
t	90	87	67°.

Versuchsserie III.

p	56,9	59,7	62,2 Proc.
t	86	89	98°.

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte bietet in einigen Fällen Schwierigkeiten, weil die Schmelzen nur langsam erstarren. Die Erstarrungskurve zeigt einen deutlichen Knick bei etwa 61 Proc. Keton und 90°. Dieser deutet auf die Existenz einer unter Zersetzung schmelzenden Verbindung hin.

Digitized by Google

Es ließ sich in der Tat eine Verbindung mit dem Molekularverhältnis 1 : 1 der Komponenten isolieren, deren Ketongehalt 65,6 Proc. beträgt (siehe S. 276).

11. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + β-Naphthol
(Kurventafel III).

Versuchsserie I.			Versuchsserie II.					
p	89,3	76,6 Proc.	*p*	7,3	14,3	24,4	34,6	43,6 Proc.
t	161	145°.	*t*	120	116	108	97	89°.

Versuchsserie III.

p	81,8	70,3	56,2	50,0 Proc.
t	153	128	104	98°.

Versuchsserie IV.			Versuchsserie V.		
p	67,3	60,4 Proc.	*p*	66,2	63,4 Proc.
t	119	110°.	*t*	119	112°.

Die Erstarrungskurve, die sich leicht bestimmen ließ, enthält einen deutlichen Knick bei etwa 65 Proc. Keton und 119°. Dieser deutet auf die Existenz einer unter Zersetzung schmelzenden Verbindung hin. Eine solche mit dem Molekularverhältnis 1 : 1 der Komponenten ließ sich in der Tat isolieren (siehe S. 277).

12. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + Phenylessigsäure
(Kurventafel IV).

Die käufliche Phenylessigsäure war chemisch rein; sie schmolz bei 76°.

Versuchsserie I.

p	87,3	75,6	60,8	47,7 Proc.
t	157	140	117—118	92°.

Versuchsserie II.				Einzelversuch.	
p	5,5	13,3	23,5 Proc.	*p*	32,5 Proc.
t	75	72	67°.	*t*	60°.

Die Erstarrungskurve, deren Bestimmung keine Schwierigkeiten bot, zeigt kein Maximum. Die orange Farbe der Schmelzen geht beim Erstarren in hellgelb über. Eine Verbindung existiert also im festen Zustand nicht.

13. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + m-Oxybenzoesäure
(Kurventafel IV).

Die käufliche m-Oxybenzoesäure, die für unsere Zwecke genügend rein war, schmolz bei 199°.

Digitized by Google

Versuchsserie I.				Einzelversuche.					
p	88,9	80,0	71,1 Proc.	*p*	28,3	38,5	50,0	56,7	65,3 Proc.
t	165	151	127°.	*t*	184	176	159	149	134°.

Da bei diesen Systemen im geschmolzenen Zustand leicht Zersetzung eintritt, so wurden die Gemische, die relativ reich an m-Oxybenzoesäure waren (siehe Einzelversuche), für jeden Versuch frisch hergestellt. Eine Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

14. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon + α-Naphthoesäure (Kurventafel IV).

Die α-Naphthoesäure wurde aus naphthalin-α-sulfonsaurem Natrium über das Nitril hergestellt. Schmelzpunkt der reinen α-Naphthoesäure 160°.

Einzelversuche.

p	3,5	9,7	12,5	22,2	30,0	36,4	37,8	46,2	53,3	61,1 Proc.
t	158,5	156	155	150—151	146	139	137	127	119—120	117°.

Serienversuche.

p	93,0	81,6	70,2 Proc.
t	166	151	137°.

Da sich die an Naphthoesäure reichen Schmelzen leicht zersetzen, so können mit diesen keine Serienversuche durchgeführt werden. Jedes Gemisch muß frisch eingefüllt werden (siehe Einzelversuche). Eine chemische Verbindung ließ sich nicht nachweisen.

15. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton + Acenaphthen (Kurventafel V).

Die Tetramethylbase wurde nach den Angaben von Sachs[1]) über p-Dimethylaminobenzalaceton durch Kondensation dieser Verbindung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd erhalten. Schmelzp. 191°.

Versuchsserie I.

p	94,8	87,6	76,7	68,1	58,6	49,2	42,4 Proc.
t	182	174,5	165	155,5	143	131,5	119°.

Versuchsserie II.

p	3,7	11,3	18,2	27,2 Proc.
t	93	90,5	89	90°.

Die Erstarrungspunkte sind leicht zu bestimmen, doch ist

[1]) B. **35**, 76 (1902).

Digitized by Google

dafür zu sorgen, daß die Schmelzen nur kurze Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt bleiben, da sie sich sonst leicht zersetzen. Eine Verbindung läßt sich nicht nachweisen. Die rote Farbe der Schmelzen hellt sich beim Erstarren bis zur Farbe des freien Ketons auf.

16. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton + Nerolin
(Kurventafel V).

Versuchsserie I.

p	84,6	74,8	67,5	60,6	54,2	48,4	44,0	38,1 Proc.
t	180	167	159	148	134	124	114	104°.

Versuchsserie II.

p	1,2	4,1	7,3	10,8	13,5	16,2	19,4	23,9	28,8	31,7 Proc.
t	73,5	72	71	70	68,5	68	66,8	76,5	87	92°.

Einzelversuch.

p 78,1 Proc.
t 171°.

Die Erstarrungspunkte sind leicht festzustellen. Eine Verbindung läßt sich nicht nachweisen.

17. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton + m-Nitranilin.
(Kurventafel V).

Versuchsserie.

p	90,9	76,9	64,5	48,8	37,7	28,5	20,8	15,0 Proc.
t	187	162	141	102	104	108	111	113°.

Die tief blutrote Farbe der Schmelzen erschwert die Aufnahme des Diagramms. Beim Erstarren werden die Schmelzen wieder orange braun (Farbe des Ketons). Eine feste Verbindung existiert also nicht, zumal die Kurve auch kein Maximum zeigt.

18. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzalaceton + β-Naphthylamin
(Kurventafel V).

Versuchsserie I.

p	79,4	61,4	45,8	41,5	35,1	28,7	24,8	18,6	11,6 Proc.
t	162	132	117	113	111	107	105	105	109°.

Versuchsserie II.

p 67,9 50,0 Proc.
t 144 120°.

Digitized by Google

Das Diagramm ist recht schwer zu erhalten, da leicht starke Unterkühlungen eintreten und die tiefroten Farben der Schmelzen das Erkennen des Krystallisationsbeginns erschweren. Eine feste Molekülverbindung existiert jedenfalls nicht. Beim völligen Erstarren der Schmelzen, das meist erst nach Tagen eintritt, geht die tiefrote Farbe in die Farbe der Komponenten über.

19. p-Dimethylaminobenzophenon + β-Naphthol (Kurventafel VI).

Dimethylaminobenzophenon wurde aus Benzanilid und Dimethylanilin durch Kondensation mit Phosphoroxychlorid erhalten.[1]) Schmelzpunkt des aus Alkohol krystallisierten reinen Ketons 90°.

Versuchsserie I.

p	91,1	83,6	71,8	56,7 Proc.
t	80—81°	72	51	41°.

Versuchsserie II.

p	9,6	26,6	40,5	48,3	55,6 Proc.
t	116	101	82	67	45°.

Eine feste Verbindung der beiden Komponenten existiert bei den Erstarrungstemperaturen nicht. Die gelbbraunen Schmelzen werden beim Erstarren farblos.

20. p-Dimethylaminobenzalacetophenon + β-Naphthol
(Kurventafel VI).

Darstellung des Ketons nach Sachs[2]) aus Acetophenon mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 114—115°.

Versuchsserie I.

p	84,2	74,4	60,4 Proc.	
t	93	79	56°.	

Versuchsserie II.

p	10,7	26,5	39,0	51,0 Proc.
t	114	102	88	62—63°.

Die Bestimmung der einzelnen Erstarrungspunkte macht große Schwierigkeiten, da die Schmelzen trotz Impfens sehr schlecht krystallisieren. Bei den Schmelzen mit 60,4 und 51,0 Proc. Keton mußten die Schmelzpunkte festgestellt werden, indem die Schmelzen 2 Stunden lang 10° unter die voraussichtlichen Erstarrungstemperaturen gehalten und nach dem Erstarren langsam aufgetaut wurden. Die blutroten Schmelzen

[1]) „Friedländer", I, 45.

[2]) B. 35, 3576 (1902).

Digitized by Google

erstarren gelb; eine feste Verbindung der Komponenten existiert nicht.

21. p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenon + α-Naphthol (Kurventafel VI).

Das Keton wurde durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit p-Methoxyacetophenon erhalten. Schmelzpunkt des citronengelben Ketons 126—127°.

Versuchsserie I.

p	83,3	68,6	53,0	41,7	32,1 Proc.
t	107	77	67	57	67—68°.

Versuchsserie II.

p	74,5	67,3	61,4 Proc.
t	91—92	78—79	78°.

Versuchsserie III.

p	8,2	18,2	29,7 Proc.
t	89	81—82	71°.

Das Diagramm zeigt ein deutliches zwischen zwei Eutektika liegendes Maximum, das einer Zusammensetzung der Schmelze von 65—67 Proc. Keton entspricht und bei 79° liegt. Eine Verbindung mit dem Molekularverhältnis 1:1 der Komponenten besitzt einen Gehalt von 66,1 Proc. Keton. Die Versuche, diese Verbindung zu isolieren, hatten Erfolg (vgl. S. 277).

22. p-Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenon + β-Naphthol (Kurventafel VI).

Versuchsserie I

p	86,3	74,6	63,8	55,7	Proc.
t	109	82—83	57	58°.	

Versuchsserie II.

p	5,1	11,8	25,0	38,5	45,3 Proc.
t	118	114	104	86—87	75°.

Das Diagramm ließ sich eindeutig festlegen; es zeigt keine Additionsverbindung an.

Digitized by Google

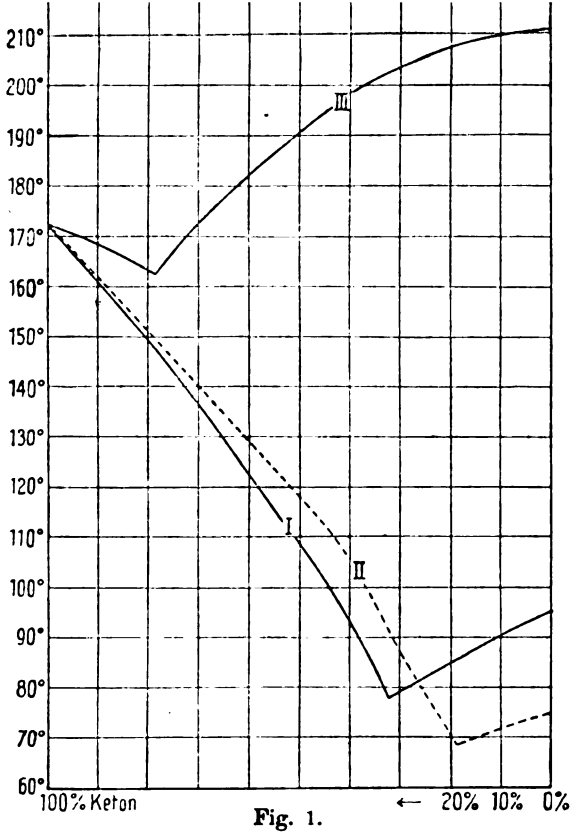


Fig. 1.

I. Michlers Keton + Acenaphthen II. Michlers Keton + Nerolin III. Michlers Keton + *p,p'*-Dimethoxystilben.

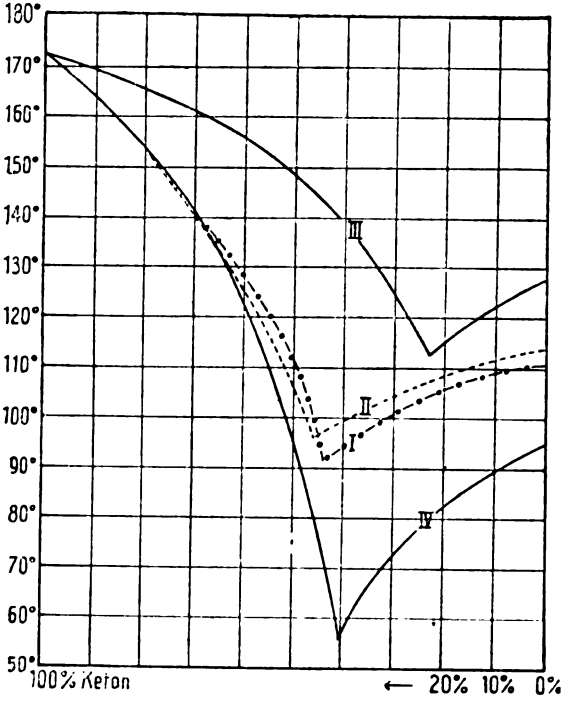


Fig. 2.

I. Michlers Keton + β-Naphthylamin
II. Michlers Keton + *m*-Nitranilin
III. Michlers Keton + Benzidin
IV. Michlers Keton + Skatol.

Digitized by Google

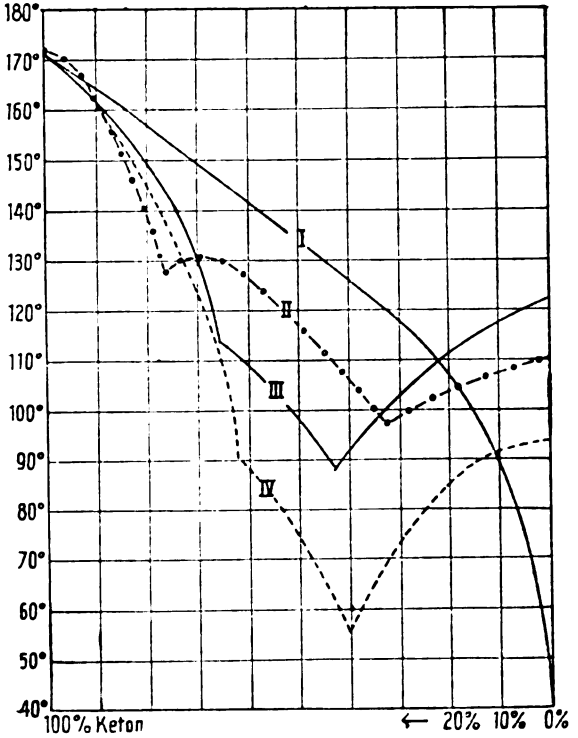


Fig. 3.
I. Michlers Keton + Menthol
II. Michlers Keton + Resorcin
III. Michlers Keton + β-Naphthol
IV. Michlers Keton + α-Naphthol.

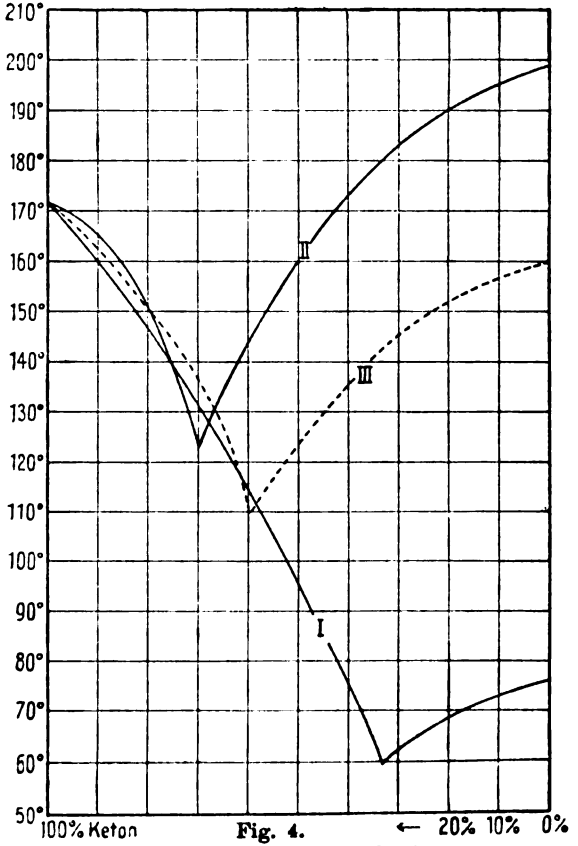


Fig. 4.
I. Michlers Keton + Phenylessigsäure
II. Michlers Keton + *m*-Oxybenzoesäure
III. Michlers Keton + α-Naphthoesäure.

Digitized by Google

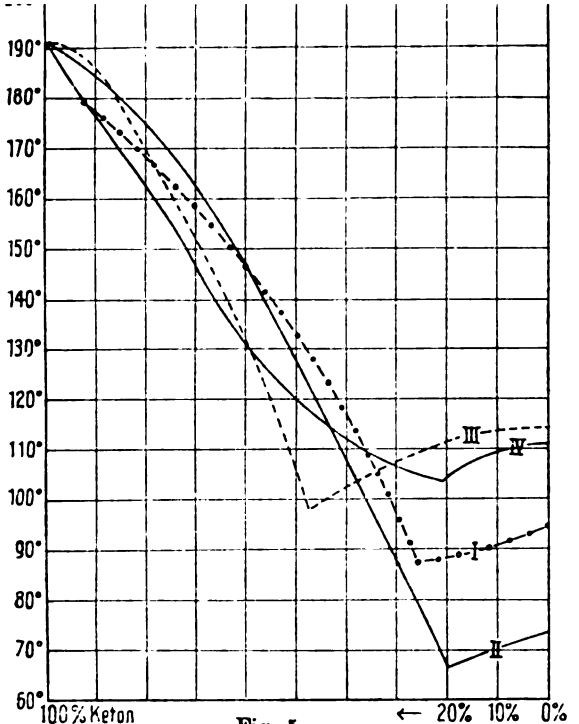


Fig. 5.

I. Tetramethyldiamino-dibenzalaceton + Acenaphthen
II. Tetramethyldiamino-dibenzalaceton + Nerolin
III. Tetramethyldiamino-dibenzalaceton + *m*-Nitranilin
IV. Tetramethyldiamino-dibenzalaceton + β-Naphthylamin.

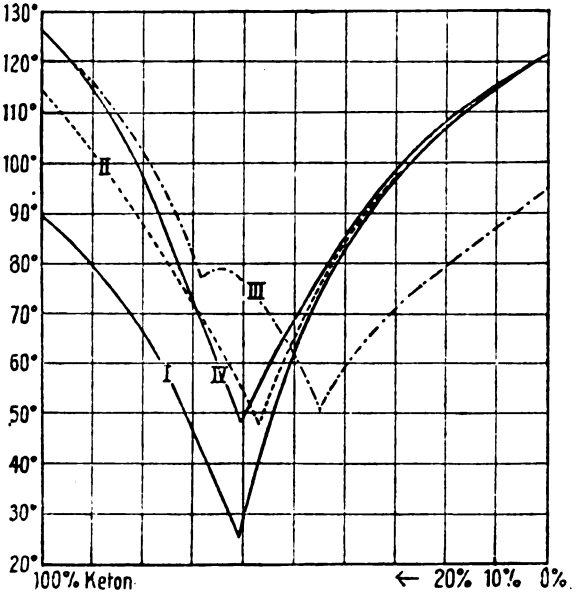


Fig. 6.

I. Dimethylaminobenzophenon + β-Naphthol
II. Dimethylaminobenzalacetophenon + β-Naphthol
III. Dimethylaminobenzal-*p'*-methoxyacetophenon + α-Naphthol
IV. Dimethylaminobenzal-*p'*-methoxyacetophenon + β-Naphthol.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens von Cellulosepräparaten;

von *Wilhelm Weltzien* und *Keizo Nakamura*.

(IX. Mitteilung über Cellulose von Kurt Hess und Mitarbeitern.)

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 18. Oktober 1924.)

In der VIII. Mitteilung[1]) wurden auf Grund der Ergebnisse einer — freilich beschränkten — Anzahl von Versuchen Zweifel geäußert, inwieweit die bei unlöslichen Polysacchariden gebräuchliche Methode der „Kupferzahlbestimmung" nach Schwalbe[2]) Resultate liefert, die zu ähnlichen Rückschlüssen berechtigen, wie sie z. B. aus den entsprechenden Methoden bei den löslichen Zuckern gezogen werden. Der grundlegende Unterschied zwischen beiden besteht darin, daß bei den löslichen Körpern die Reaktion in *einer* Phase sich abspielt, während bei den unlöslichen Kohlenhydraten noch mindestens eine feste Phase hinzukommt, von deren Löslichkeit (Verteilungsgrad, Quellungszustand) die Menge des abgeschiedenen Kupfers abhängig sein dürfte; denn bei der Art der üblichen Reaktionsbedingungen (15 Minuten langes Kochen in alkalischer Lösung) ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß die zu untersuchende Substanz unangegriffen bleibt. Es ist daher für eine Folgerung von „freigelegten Aldehydgruppen" aus der für ein bestimmtes Präparat ermittelten „Kupferzahl" Vorsicht geboten.

Diese Verhältnisse treffen nun ganz besonders für alkalilösliche Cellulose zu, für die der Nachweis erbracht worden ist, daß sie sich zwar unter Umständen *chemisch* von der alkaliunlöslichen Baumwollcellulose *nicht* wesentlich unterscheidet, in

[1]) A. 435, 51 ff. (1923),

[2]) Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 625. Schwalbe-Sieber, Die chem. Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, Berlin 1992, S. 280.

Digitized by Google

dessen aber wahrscheinlich wegen ihres weitgehenden Verteilungszustandes (die Alkalilösung zeigt alle charakteristischen Eigenschaften kolloider Lösungen) gegen warmes Alkali auffallend empfindlich ist. Trotz dieser Empfindlichkeit hatten wir in unserer letzten Mitteilung ein Verfahren angeben können, das auf der Beobachtung fußt, daß Fehlingsche Lösung die Alkalikupferverbindung aus der Lösung des Kohlenhydrates in der Natronlauge ausfällt. Durch Überführung der alkalilöslichen Cellulose in die unlösliche Kupferverbindung ist es möglich, die Cellulose dem sekundären Einfluß der warmen Natronlauge zu entziehen, während Verunreinigungen bzw. Abbauprodukte, mögen sie auf dem Niederschlag adsorbiert oder in Lösung sein, vom Kupfer angegriffen werden. Bei dieser Arbeitsweise kann der störende unbekannte Einfluß des Verteilungszustandes der Substanz im großen und ganzen als ausgeschaltet bzw. stark herabgesetzt gelten, denn die Fällung aus der Lösung gewährleistet immerhin eine gleichmäßigere Verteilung, als es bei der willkürlichen Verteilung des zu untersuchenden Materials, etwa unter den Bedingungen der Schwalbeschen Methode der Fall ist.

Wir geben im folgenden die Versuche über alkalilösliche Cellulosepräparate wieder, die zu scharf reproduzierbaren Kupferzahlwerten führten und die dadurch Aussagen über die Natur dieser Präparate auch von dieser Seite ermöglicht haben. Es ist uns bis jetzt nicht möglich gewesen, die Methode so zu modifizieren, daß sie mit gleicher Exaktheit auch auf alkaliunlösliche Cellulose anwendbar ist.

I. Die neue Methode der Kupferzahlbestimmung.

a) Reaktionsbedingungen: Etwa 0,4 g Substanz werden im Reaktionskolben in 10 ccm 3 n-Natronlauge gelöst und 50 ccm einer besonders bereiteten Fehlingschen Lösung zugegeben; die Kupferalkaliverbindung fällt hiernach voluminös gallertig aus. Nun wird im Glycerinbad unter Rühren 5 Minuten zum Sieden erhitzt, aus dem Kolben herausgespült, abzentrifugiert und aufgearbeitet. Die endgültig ermittelten Bedingungen sowie der benutzte Apparat sind im Versuchsteil (S. 303) gegeben. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hängt ab von der *Kochtemperatur*, der *Kochdauer*, der *Kohlenhydrat-*, der *Alkali-* und schließlich der *Kupferkonzentration*.

Einfluß der Kochtemperatur: Die Menge des abgeschiedenen Kupfers wechselt stark mit der Temperatur; die inhomogene Reaktionsmasse, sowie die wechselnden Alkalikonzentrationen

Digitized by Google

verursachen erhebliche Schwankungen der Siedetemperatur, deshalb muß diese sehr genau am Thermometer verfolgt und konstant gehalten werden. Erhitzen über freier Flamme gibt unbrauchbare Zahlen.

Einfluß der Kochdauer.[1]) 5 Minuten sind ausreichend, da bei längerem Erhitzen die Menge des abgeschiedenen Kupfers nicht mehr zunimmt.

Präparat	Versuch Nr.	Substanz g	NaOH n	Temp.	Kochdauer	Red. Cu. 0,1 mg	K.Z.
A[2]) trocken	308	3,6879	2	104°	5′	6227	16,89
	308′	3,7069	2	104°	5′	6278	16,94
	302	0,4098	2	104°	15′	691	16,87
	303	0,4059	2	104°	15′	689	16,97

Der naturgemäß vorhandene *Einfluß der Konzentration des Kohlenhydrats* ist nicht sehr groß und wurde daher durch Konstanthalten der Konzentration ausgeschaltet.

Präparat	Versuch Nr.	Substanz g	NaOH n	Temp.	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.
A lufttrocken	263	0,3969	2	104°	609	15,34
	264	0,3982	2	104	610	15,46
	265	0,4003	2	104	618	15,44
	267	0,4020	2	104	616	15,33
	266	0,4053	4	108	553	13,64
	268	0,4109	4	108	558	13,58
	269	0,3982	6	112	472	11,85
	271	0,3958	6	112	460	11,62
	270	0,4012	8	116	401	9,99
	272	0,3950	8	116	394	9,97
	273	0,4031	8	116	403	9,99
	274	0,4034	8	116	402	9,97
	275	0,4048	8	116	404	9,99
	276	0,3965	10	120	267	6,72
	277	0,4017	10	120	270	6,71
	278	0,4024	10	120	271	6,73

[1]) Vgl. ähnliche Versuche von J. Bang, Bio.Z. 2, 284 (1907).

[2]) Über die Herstellung der verschiedenen Präparate vgl. S. 299.

Digitized by Google

Weitaus am stärksten ist der *Einfluß der Alkalikonzentration.* Wie die Tabellen zeigen, sinkt die reduzierte Kupfermenge mit steigender Alkalikonzentration.

Präparat	Versuch Nr.	Substanz g	NaOH n	Temp.	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.
B lufttrocken	291	0,4056	2	104°	415	10,23
	292	0,4025	2	104	414	10,29
	293	0,4018	4	108	327	8,14
	294	0,4027	4	108	325	8,08
	295	0,4068	6	112	256	6,30
	296	0,4007	6	112	250	6,24
	297	0,3994	8	116	172	4,30
	298	0,4058	8	116	175	4,32
	299	0,4017	10	120	133	3,30
	300	0,3958	10	120	129	3,34
D lufttrocken	280	0,3986	2	104	100	2,50
	281	0,4053	2	104	99	2,45
	282	0,4016	2	104	101	2,51
	283	0,4026	4	108	74	1,84
	284	0,4033	4	108	77	1,90
	285	0,3976	6	112	50	1,26
	286	0,4011	6	112	53	1,32
	287	0,4022	8	116	27	0,68
	288	0,4014	8	116	29	0,72
	289	0,3985	10	120	12	0,30
	290	0,4038	10	120	18	0,32

Als Norm für die Ausführung der Methode wurde die Konzentration 2n-NaOH gewählt.

Präparat	Substanz g	NaOH n	Cu Mol	Temp.	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.
A	0,4047	8	5×10^{-3}	116°	325	8,05
	0,4031	8	2×10^{-3}	116	408	10,00
D	0,4025	8	5×10^{-3}	116	20	0,50
	0,4040	8	2×10^{-3}	116	29	0,73

Digitized by Google

In demselben Sinne wie bei der Alkalikonzentration wirkt die *Veränderung der Kupferkonzentration*, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, wie die vorstehende Tabelle zeigt.

Für die weitere Ausführung der Methode wurde die Kupferkonzentration von 2×10^{-3} Mol in angegebenen Lösungsvolumen konstant beibehalten.

b) Ergebnisse. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung der Reaktionsbedingungen ist der starke Einfluß der Alkalikonzentration, sowie der schwächere, jedoch in demselben Sinne wirkende der Kupferkonzentration. Für verschiedene Alkalikonzentrationen sind die Zahlen der S. 292 und 293 gegebenen Tabellen in Fig. 1 graphisch vereinigt. Aus ihr geht hervor, daß die Abnahme der Kupferzahl mit steigender Alkalikonzentration *stetig* erfolgt.

Wir formulieren die Reaktion in Form der Ionengleichung:

$$2[C_6H_9O_5]^- + [CuC_4H_8O_6]^- + 2\,Na^+ \rightleftharpoons [CuC_{12}H_{16}O_{10}]Na_2\downarrow + [C_4H_5O_6]^-.$$

Die Richtigkeit der angenommenen Äquivalenzverhältnisse muß vorläufig undiskutiert bleiben, da wir Analysen der ausgefällten Kupferalkaliverbindungen noch nicht ausgeführt haben; unter Berücksichtigung der früher[1]) ausgeführten Analysen von Cellulosekupferalkaliverbindungen wird aber wohl der allgemeine Vorgang zutreffend wiedergegeben. Nach dem Massenwirkungsgesetz nimmt die Löslichkeit der ausgefällten Kupferalkaliverbindung mit steigendem Alkali- wie Kupfer- (bzw. Kupferweinsäure-) Überschuß ab. Da, wie oben mitgeteilt, derselbe Einfluß auch für die Kupferzahlen gilt, so ist offenbar zu folgern, daß Löslichkeit der Kupferalkaliverbindung und Kupferzahl in direkter Beziehung zueinander stehen.

Zu demselben Ergebnis führt die folgende Überlegung: je löslicher die ausgefällte Verbindung des jeweils untersuchten Präparates ist, desto geringer muß die Herabsetzung der Löslichkeit sein, welche derselbe Alkaliüberschuß verursacht; aus Fig. 1 läßt sich dies auch für die Kupferzahlen ablesen, denn bei gleicher Änderung der Alkalikonzentration von 2 n auf 10 n sinkt die Kupferzahl bei Präparat A um 56,2 Proc., bei Präparat B um 67,2 Proc., bei Präparat C um 87,9 Proc.

[1]) Hess u. Messmer, B. 55, 2439 (1922).

Digitized by Google

Nach diesen Befunden könnte man erwarten, daß der Vorgang der Reduktion in Lösung stattfindet. Bei den Substanzen B und D war es jedoch nicht möglich, dies nachzuweisen: nach Ausfällen der Kupferalkaliverbindung wurde *in der Kälte* abzentrifugiert und die *Lösung* zum Sieden erhitzt:

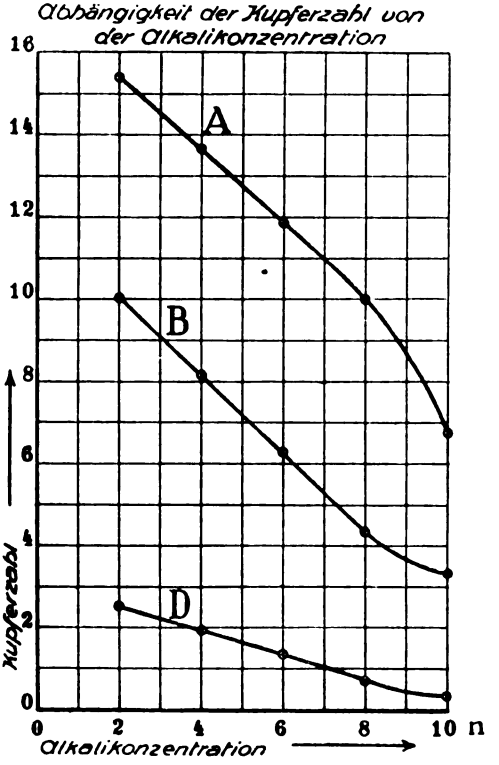


Fig. 1.

es trat keine Spur von Reduktion auf. Nur für das Präparat A gelang der Versuch, dessen Daten hier angeführt sind; nach dem Abtrennen des Niederschlages wurde aus diesem die Cellulose regeneriert, getrocknet und ebenso wie die vorher abgetrennte Lösung der Kupferzahlbestimmung unterworfen.

Digitized by Google

Präparat	Versuch Nr.	Substanz g	NaOH n	Temp.	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.
A	310	0,3784	2	104°	0,0594	15,69
trocken	311	0,3909	2	104	0,0010	15,60
Abgetrennte Lösung	312		2	104	reduziert	

Diese Versuche zeigen, daß die Reduktionsvorgänge zum weitaus überwiegenden Teil nicht in der Lösung, sondern an der Oberflächenschicht des Niederschlages sich abspielen. Durch das Abtrennen der Lösung vom Niederschlage ist eine, wenn auch zunächst sehr geringe, Fraktionierung erfolgt, wie die gesunkene Kupferzahl (vgl. S. 292, Versuch Nr. 308) beweist. Eine methodische Durchführung zur Trennung der reduzierenden Bestandteile von löslicher, schwach reduzierender Cellulose auf diesem Wege ist beabsichtigt.

Weiter läßt sich aus Fig. 1 feststellen, daß die Differenzen zwischen den Kupferzahlen verschieden stark reduzierender Substanzen im allgemeinen bei niederer Alkalikonzentration größer sind als bei hoher; aus diesem Grunde wurde, wie schon oben angegeben, 2n-NaOH als Norm für die Ausführung der Methode gewählt.

Der Nachweis, daß mit steigender Kupferkonzentration die Kupferzahlen sinken, bestätigt deutlich den schon oben erwähnten Unterschied zwischen den Kupferreduktionsmethoden für Cellulose einerseits und für lösliche Zucker andererseits. Nach Literaturangaben[1]) *erhöht* bei den Zuckern ein Kupferüberschuß die reduzierte Kupfermenge.

II. Wiederholung der Kupferzahlbestimmung (nach der neuen Methode) an derselben Substanz.

Auf die schon in der Einleitung berührte Frage, inwieweit eine Veränderung der Substanz während der Reaktion die Ursache des festgestellten Reduktionsvermögens ist, geben die bisherigen Versuche keine Antwort. Sofern es aber gelingt, die Substanz nach einer Bestimmung auf so milde Art wieder-

[1]) Märker, C. 1878, 584, zitiert bei Knoevenagel u. König, Cellulosechemie 3, 117 (1922).

Digitized by Google

zugewinnen, daß sie hierbei nicht verändert wird, muß eine Wiederholung der Bestimmung an dieser Substanz die Frage klären. Folgende Möglichkeiten sind denkbar: 1. steigende Kupferzahlen bei der Wiederholung würden unbedingt auf Abbau während der Reaktion schließen lassen. 2. Gleichbleibende Zahlen würden wahrscheinlich machen, daß bei jeder Bestimmung die gleiche Menge Substanz abgebaut wird und dadurch ein in Wirklichkeit nicht vorhandenes Reduktionsvermögen vorgetäuscht wird. 3. Sinkende Zahlen würden zeigen, daß von vornherein reduzierende Gruppen vorhanden[1]) sind.

Die Regeneration des Materials kann dadurch sehr milde gestaltet werden, daß die letzten Reste von Cupriion sehr leicht sich durch Behandeln mit Seignettesalzlösung entfernen lassen.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse:

Wiederholung der Kupferzahlbestimmung.

Präparat	Versuch Nr.	Subst. g	NaOH n	Gesamtvolumen	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.	Bem.
A trocken	308	3,6879	2	600	6227	16,89	1. Bestim.
	308'	3,7069	2	600	6278	16,94	
	315	0,4097	2	60	0	0,00	2. Bestim.
	316	0,4211	2	60	0	0,00	
	317	0,4565	2	60	0	0,00	
	318	0,3991	2	60	0	0,00	
E trocken	328	0,9340	2	150	188	2,01	1. Bestim.
	338	0,3937	2	60	0	0,00	2. Bestim.

Diese Befunde sprechen eindeutig dafür, daß von den diskutierten Möglichkeiten die dritte zutrifft. Während der K.-Z-Bestimmung nach unserer Arbeitsweise bleiben also die nicht reduzierenden Anteile der Substanz unangegriffen.

[1]) Schon früher hatten wir (a. a. O. S. 52 u. 54), wenn auch in weniger präziser Fragestellung, aus den Ergebnissen der nach Schwalbes Methode wiederholten Kupferzahlen Aufklärung über das wahre Reduktionsvermögen von Cellulose zu erhalten versucht. Das damals aufgestellte Versuchsmaterial erschien aber nach Ausarbeitung der neuen Methode nicht mehr ausreichend. Wir kommen unten bei der Diskussion der Unterschiede zwischen unserer und der Schwalbeschen Methode darauf zurück.

Digitized by Google

In Verbindung mit der oben (S. 294) gemachten Feststellung, daß Löslichkeit und Kupferzahl in Beziehung stehen, müssen wir jetzt schließen, *daß die reduzierenden Bestandteile stärker lösliche Kupferalkaliverbindungen bilden, als die nicht reduzierenden.* Unter der Annahme, daß für die jeweiligen Kohlenhydrate dasselbe gilt, was hier für ihre Kupferalkaliverbindungen abgeleitet wurde, finden wir auf diesem Wege die auch anderweitig für Cellulosepräparate zu beobachtende Tatsache, daß mit dem Auftreten reduzierender Anteile, die grundsätzlich abtrennbar sind, die Löslichkeit der Präparate zunimmt.

III. Die Kupferzahlen verschiedener alkalilöslicher Cellulosen und ihre Drehwerte in Kupferamminlösung.

Die nach der neuen Methode ermittelten Kupferzahlen sind Kennzahlen, welche lösliche Cellulosepräparate zu charakterisieren gestatten, da bei der Bestimmung, wie bereits hervorgehoben, eine Veränderung der nicht reduzierenden Anteile nicht erfolgt. (Den Beweis, daß dies bei der Schwalbeschen Methode nicht der Fall ist, enthält das folgende Kapitel.)

Obgleich freilich nur gestattet ist, aus dem negativen Ausfall der Kupferzahlbestimmung auf die Abwesenheit *oxydierbarer* Beimengungen zu schließen, so ist das Verfahren doch trotz, ja gerade wegen dieser Einschränkungen von Wert. Während die Drehwerte in Kupferamminlösung ganz allgemein jede Verunreinigung in einer Änderung des Drehwertes erkennen lassen, gestattet die Kupferzahlbestimmung ergänzend festzustellen, wie weit diese Fremdsubstanzen durch Hydrolyse, bzw. durch Einflüsse entstanden sind, die gegen Fehling empfindliche Umbauprodukte der Cellulose hervorgebracht haben. Bei den Cellulosepräparaten, die durch saure Einwirkung irgendwelcher Art auf die gewachsene Faser erhalten worden sind, bestehen wesentliche Anteile der Verunreinigungen aus solchen Produkten. Wie deshalb zu erwarten ist, zeigt sich ein Gleichlauf zwischen der Abnahme der Drehung in Kupferamminlösung und der Zunahme der Kupferzahl.

Wir geben die Darstellung der benutzten Präparate an, dann die tabellarische Zusammenstellung ihrer Kupferzahlen und Kupferammin-drehwerte.

Digitized by Google

Präparat A: 250 g Viscoseseide (Vistra der Köln-Rottweil A.-G.) wurden in einer Flasche mit 4 Litern 37-proc. Salzsäure übergossen und unter häufigem, kräftigem Umrühren bei Zimmertemperatur 3½ Stunden stehen gelassen; die Lösung nahm hierbei eine hellbraune Farbe an. Es wurde in Wasser gegossen, säurefrei gewaschen und getrocknet. Weißes Pulver, in 2 n-NaOH leicht löslich.

Präparat B: Rohes Verseifungsprodukt aus Acetat A.[1])

Präparat C: Dasselbe aus 2 n-NaOH mit NH_3 umgefällt.[2])

Präparat D: Auf dieselbe Weise umgefälltes Verseifungsprodukt von Acetat A aus einer anderen Versuchsreihe.

Präparat E: Viscoseseide wurde nach Art der bekannten Vorschrift[3]) in einer Flasche unter Feuchtigkeitsausschluß unter Außenkühlung mit Salzsäuregas gesättigt (Dauer etwa 2 Stunden), wobei die Temperatur in der Flasche 5—10° betrug, *nie über 10°* stieg. Das brüchige, rein weiße Produkt hatte seine Faserstruktur behalten und enthielt nach dem Waschen und Trocknen noch etwa 10 Proc. alkaliunlösliche Anteile. Es wurde in 3 n-NaOH bei + 5° gelöst, vom Unlöslichen abzentrifugiert und durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak ausgefällt, wobei wiederum durch Kühlung vorgesorgt wurde, daß die Temperatur im allgemeinen 0—5°, keinesfalls jedoch über 10° betrug. Weißes Pulver.

Kupferzahlen und Kupferdrehungen[4]) von Cellulosepräparaten (bezogen auf trockene aschefreie Substanz).

Präparat	Versuch Nr.	K.Z.	$\alpha_{435.8}$ 4 Millimol $C_6H_{10}O_5$ 10 „ $Cu(OH)_2$ 1000 „ NH_3 20 „ NaOH in 100 ccm Lösung		Bemerkung
			Temp.	(α)	
A	308	16,89			
	308′	16,94	21°	−2,87°	
B	291	9,99			K.Z. bezogen auf lufttrockene Subst.
	292	10,04	—	—	
C	337	4,30	21°	−3,13°	
D	280	2,50			
	281	2,45	21°	−3,20°	
E	313	1,98			
	314	2,02	21°	−3,15°	

[1]) A. a. O. S. 62 und 70.

[2]) A. a. O. S. 71.

[3]) Knoevenagel u. Busch, Cell. chemie 3, 47 (1922); Heuser u. Neuenstein, Cell. chemie 3, 101 (1922).

[4]) Die Drehungen wurden durch Herrn F. Ljubitsch gemessen.

Digitized by Google

Die Zusammenstellung zeigt, daß die reinsten alkalilöslichen Präparate, seien sie über die löslichen Acetate (D) oder nach Knoevenagel (E) hergestellt, als äußerst ähnlich anzusprechen sind. Sie zeigt ferner, daß man den Reinheitsgrad mittels der Kupferzahl sehr genau bestimmen kann, sofern bei der Herstellung der Präparate Einwirkung oxydierender Mittel, besonders auch Erwärmen in Natronlauge über 10—15° ausgeschlossen war.

IV. Die Kupferzahlbestimmung nach Schwalbe.

Nach dem Vorangegangenen ist es nunmehr interessant, den Vergleich unserer Methode mit der Schwalbeschen durchzuführen, um die Vorgänge auch in diesem Falle aufzuklären. Wir haben einige kleine Abänderungen der Schwalbeschen Methode eingeführt, um die Verhältnisse in beiden Fällen vergleichbar zu machen. Der grundsätzliche Unterschied, indem nach Schwalbe das ungelöste Kohlenhydrat, bei uns die unlösliche Kupferalkaliverbindung den Bodenkörper bildet, blieb aufrecht erhalten; dagegen änderten wir die Alkali- und Kupferkonzentration, sowie die Flüssigkeits- und Substanzmengen auf die von uns benutzten Normen ab; ferner wurde wiederum im Glycerinbad unter Temperaturkontrolle erhitzt.[1])

Wir untersuchten wie früher den Einfluß der *Kochdauer* sowie die *Wiederholung der Kupferzahl* an demselben Präparat.

Einfluß der Kochdauer.

Präp.	Versuch Nr.	Substanz g	NaOH n	Kochdauer	Neue Methode		Schwalbe	
					Red. Cu 0,1 mg	K.Z.	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.
A (trocken)	308	3,6879	2	5′	6227	16,89		
	308′	3,7069	2	5	6278	16,94		
	319	0,3803	2	5			733	19,28
	320	0,3809	2	5			739	19,40
	302	0,4098	2	15	691	16,87		
	303	0,4059	2	15	689	16,92		
	321	0,3685	2	15			772	20,96
	322	0,3649	2	15			731	20,02

[1]) Die von Schwalbe benutzte Alkalikonzentration von etwa 0,33 n läßt sich bei dem von uns benutzten Flüssigkeitsvolumen nicht bequem

Digitized by Google

Wiederholung der Kupferzahl.
(Schwalbe modifiziert.)

Präparat	Versuch Nr.	Substanz g	NaOH n	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.	
E (trocken)	338	0,3989	2	96	2,41	1. Bestimmung
	347	1,0447	2	119	1,09	2. Bestimmung
	341	0,4115	2	40	0,98	

Sowohl die größere K.Z. bei der einfachen Bestimmung als auch die Ergebnisse der Wiederholung und endlich der Einfluß der Kochdauer bei der Schwalbeschen Methode zeigen deutlich, daß hier im Gegensatz zu unserer Arbeitsweise *die Substanz unter Freilegung reduzierender Gruppen verändert wird.*

Es war nun festzustellen, wie lange man die Schwalbesche Bestimmuug an ein und demselben Präparat fortsetzen kann, bis die Kupferzahl auf Null sinkt, oder ob dies überhaupt nicht eintritt. Zur Untersuchung wählten wir eine reine alkalilösliche Substanz (E) und ein alkaliunlösliches Präparat (F), das aus in Eisessig unlöslicher Acetylcellulose (nach Ost hergestellt) durch Verseifung gewonnen war. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

Wiederholte Kupferzahlen nach Schwalbe (modifiziert).

Präparat	Versuch Nr.	Substanz g	NaOH n	Red. Cu 0,1 mg	K.Z.	
E (trocken)	338	0,3989	2	96	2,41	1. Bestimmung
	340	1,0447	2	119	1,09	2. Bestimmung
	341	0,4115	2	40	0,98	
	342	0,3998	2	0	0,0	3. Bestimmung
	343	0,4183	2	0	0,0	
F (trocken)	329	1,5091	2	273	1,81	1. Bestimmung
	330	0,3684	2	66	1,78	
	335	0,4078	2	71	1,74	2. Bestimmung
	344	0,3987	2	25	0,62	3. Bestimmung
	345	0,4052	2	20	0,50	

herstellen; die in der Fehlingschen Lösung vorhandene Kupfermenge reicht bei stark reduzierenden Substanzen nicht aus.

Digitized by Google

Bei Präparat F darf man annehmen, daß eine 4. Bestimmung den Wert Null ergeben hätte.

Die Ergebnisse sind wichtig; sie zeigen, daß bei der Schwalbeschen Bestimmung zwar Substanz verändert wird, aber nur ein bestimmter Bruchteil, der wohl vom Reinheitsgrad des betreffenden Präparats abhängt. Je nach der Größe dieses Anteils, sowie der Löslichkeit des Präparates sind mehr oder weniger Wiederholungen notwendig, um ihn völlig zu oxydieren.

Früher[1]) hatte uns die Wiederholung der Kupferzahl bei alkaliunlöslicher Cellulose (aus Acetylcellulose Ost) hiervon abweichende Resultate geliefert, indem die Kupferzahlen bei der Wiederholung anstiegen. Nach den nunmehr unter sehr viel genaueren Bedingungen wiederholten Bestimmungen, die sich dem Gesamtbilde erheblich klarer einfügen, müssen wir die damals gefundenen Werte als unvollkommen ansprechen und die aus ihnen gezogenen Folgerungen fallen lassen.

Betrachten wir die Gesamtmengen Kupfer, welche bei sämtlichen Wiederholungen der Schwalbeschen Methode einer Substanz abgeschieden wurden, so finden wir für

Präparat E etwa 3,4 g Kupfer pro 100 g Kohlenhydrat
„ F „ 4,1 g „ „ 100 g „

Es ist zunächst festzustellen, daß bei Berücksichtigung des insgesamt reduzierten Kupfers die Verhältnisse gegenüber den ersten Bestimmungen sich umkehren, indem nunmehr F stärker reduziert: ein Beweis, daß diese eine Bestimmung allein bei der Schwalbeschen Methodik nicht ausreicht, um ein einwandfreies Bild zu erhalten. Ferner ist bemerkenswert, daß ungefähr die gleichen Mengen überhaupt reduzierbarer Substanzen sowohl in der untersuchten alkaliunlöslichen wie in der alkalilöslichen Cellulose vorhanden sind. Durch ein größeres Versuchsmaterial wäre die Gültigkeit dieses vorläufigen Ergebnisses zu belegen, insbesondere auch festzustellen, ob diese Bestandteile schon in der gewachsenen Faser vorhanden sind[2]), oder erst bei der Acetylierung gebildet werden. Daß die Alkalilöslichkeit der Cellulose A auf

[1]) A. a. a. 52 ff.

[2]) vergl. hierzu besonders Hess, Weltzien u. Meßmer A. 435, 121 (1923).

Digitized by Google

der Beimischung löslicher hydrolysierter Bestandteile beruht, wie dies unter Umständen aus den auf Fig. 1 dargestellten Ergebnissen gefolgert werden könnte, ist hiernach jedenfalls unwahrscheinlich.

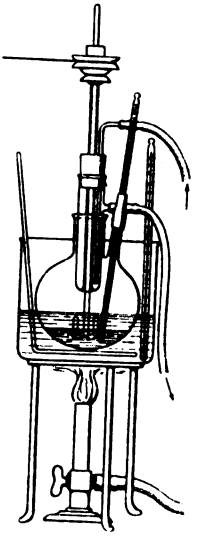


Fig. 2.

Versuche.

Kupferzahlbestimmung nach der neuen Arbeitsweise.

Herstellung der Kupferlösung: Man löst 124,12 g Seignettesalz in möglichst wenig warmem Wasser in einem 500 ccm-Meßkolben und gibt gesättigte Kupfersulfatlösung zu, die man durch Lösen von 24,97 g Kupfersulfat in etwa 130 ccm Wasser hergestellt hat. Dazu fügt man 125 ccm 12 n-Natronlauge und füllt mit Wasser auf 500 ccm auf.

Ausführung der Bestimmung: In den trockenen 500 ccm-Rundkolben (Jena), der in Fig. 2 abgebildeten Apparatur wägt man etwa 0,4 g Substanz ein und löst in 10 ccm 3 n-Natronlauge unter Schütteln möglichst schnell, wobei man jede Erwärmung sorgfältig vermeidet. In einem 50 ccm-Meßkölbchen stellt man derweilen die Reaktionslösung her, indem man nach der folgenden Tabelle die angegebenen Mengen der Reagenzien zusammengibt und auf Marke mit Wasser auffüllt, um die gewünschte Alkalikonzentration in der Gesamtlösung zu erhalten.

Vorratslösung	Alkalikonzentration in der Gesamtlösung				
	2 n	4 n	6 n	8 n	10 n
3 n-NaOH	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm
Kupferlösung	10	10	10	10	10
12 n-NaOH	5	15	25	35	—
13,5 n-NaOH	—	—	—	—	40 ccm

Diese Lösung gibt man auf einmal zur alkalischen Kohlenhydratlösung im Reaktionskolben. Die Kupferalkaliverbindung scheidet sich ziemlich schnell als blaue Gallerte ab. Der Apparat wird zusammengesetzt und einige Zeit (etwa $^1/_4$ Stunde) bei Zimmertemperatur gerührt; dann setzt man den Kolben in ein auf 150° vorgeheiztes Glycerinbad, und erhält die Flüssigkeit im Kolben 5 Minuten genau auf der Siedetemperatur; diese beträgt für die verschiedenen Alkalikonzentrationen:

Digitized by Google

2 n	4 n	6 n	8 n	10 n
104°	108°	112°	116°	120°

Dann wird sofort gekühlt, in Zentrifugengläser gespült und zentrifugiert. Beim Verdünnen mit Wasser gehen Kohlenhydrat sowie Cuprisalz größtenteils in Lösung; etwas zurückgebliebenes Kupferhydroxyd und Kohlenhydratreste lösen sich leicht durch Waschen mit 10 ccm alkalischer Seignettesalzlöung (Fehling II). Nach weiterem Waschen mit Wasser unter Centrifugieren bleibt nur das reduzierte Kupfer zurück; es wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und elektrolytisch bestimmt.

Kupferzahlbestimmung nach Schwalbe (in 2 n alkalischer Lösung).

0,4 g Substanz werden in 30 ccm Wasser im Reaktionskolben suspendiert und im Glycerinbad zum Sieden erhitzt. Andererseits werden

Kupferlösung (nach Vorschrift S. 303) .	10 ccm
3 n-NaOH	10
12 n-NaOH	5
Wasser	5

im Becherglas zum Sieden erhitzt, in den Reaktionskolben gegeben und die Mischung 15 Minuten gekocht. Aufarbeitung wie oben.

Wiedergewinnung des Kohlenhydrats.

Bei *alkalilöslichen* Präparaten wird das Kohlenhydrat durch Essigsäure aus den vereinigten Waschwässern gefällt, abzentrifugiert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Bei *alkaliunlöslichen* Präparaten, die nach der modifizierten Schwalbeschen Methode behandelt sind, wird nach dem Abzentrifugieren aus dem Niederschlag mit Seignettesalz das zweiwertige Kupfer entfernt; dann mit verdünnter Essigsäure in der Kälte das einwertige Kupfer gelöst und bestimmt, endlich das zurückbleibende Kohlenhydrat wie oben getrocknet.

Digitized by Google

Beiträge zur Chemie der Terpene, Phytosterine und Harze;

von *K. Alb. Vesterberg.*

III. Zur Kenntnis der pyrogenen Zersetzung der Abietinsäure;

von *K. Alb. Vesterberg* und *E. Borge.*

[Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Stockholm.]

(Eingelaufen am 25. Oktober 1924.)

In der Hoffnung, dehydrierte Zersetzungsprodukte der Abietinsäure zu erhalten, haben wir Kolophonium bzw. Abietinsäure mit feinverteiltem Nickel (in Form von Nickel-Bimsstein) erhitzt. Aber es hat sich dabei gezeigt, daß unterhalb 400° bzw. 350° eine Dehydrierung nur spurenweise zustande kommt. Zwar wurde bei der Destillation von 1 kg Kolophonium aus den schwerst-flüchtigen Fraktionen etwas Reten erhalten, aber die Menge desselben, sowie überhaupt von Ölanteilen, die höher als 375° sieden, war so gering, daß die Bildung dieser Produkte wahrscheinlich nicht aus Wasserstoffabspaltung, sondern aus einer „inneren Oxydation", unter Abspaltung von CO und H_2O zu erklären ist. Die Zersetzung der Abietinsäure scheint in diesem Falle zum großen Teil nach der folgenden Reaktionsformel vor sich zu gehen:

$$C_{20}H_{30}O_2 = C_{18}H_{26} + CH_4 + CO_2.$$

Denn *einerseits* konnten aus dem gebildeten „Harzöl" durch fraktionierte Destillation große Mengen eines Kohlenwasserstoffs erhalten werden, welcher der Formel $C_{18}H_{26}$ entspricht und welcher wahrscheinlich als ein Retenoctohydrür aufzufassen ist. Er zeigte die folgenden Konstanten (zum Vergleich werden die Konstanten für Virtanens[1]) synthetisch [aus Reten + HJ] dargestelltes Retenoctohydrür hier aufgeführt):

[1]) B. 53, 1880 (1920).

Digitized by Google

	Siedepunkt			$d\,\frac{20°}{4°}$	$n_D^{20°}$	$[\alpha]_D$
	758 mm	10 mm	1 mm			
$C_{18}H_{26}$ (aus Kolophonium . . .	323°	—	142—143°	0,9686	1,5370	−48,43°
Retenoctohydrür (Virtanen) . .	—	163—165°	—	0,9578	1,5302	—

Obgleich die Übereinstimmung der beiden Stoffe recht gut ist, darf man daraus doch nicht schließen, daß sie identisch sind, denn Reten kann natürlich mehrere verschiedene Octohydrüre bilden.

Andererseits konnte in den Reaktionsgasen Wasserstoff kaum nachgewiesen werden; dagegen (nebst kleinen Mengen „schwerer" Kohlenwasserstoffe) große Mengen CO und noch größere Mengen CH_4. So z. B. wurden bei Destillation von 4 g reiner Abietinsäure 0,32 Mol. CO und 0,68 Mol. CH_4 auf 1 Mol. $C_{20}H_{30}O_2$ erhalten. Diese reichliche Abspaltung von Methan spricht natürlich sehr dafür, daß der fragliche Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{26}$ und nicht $C_{19}H_{28}$ ist.

Daß auch im *technischen Harzöl* Retenoctohydrür, $C_{18}H_{26}$, vorkommt, ist sehr wahrscheinlich. Renards sog. *Diterebenyl*, das nach ihm $C_{20}H_{30}$ entspricht und 80 Proc. vom Harzöl ausmachen soll, ist wohl eher als $C_{18}H_{26}$ zu betrachten. Auch Bruno Bruhn[1]) und Schultze[2]) haben das Vorkommen von $C_{18}H_{26}$ im Harzöl mehr oder weniger sicher dargelegt.

Indessen bildeten sich bei der Destillation von Kolophonium mit Nickel, neben dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{26}$, in kleineren Mengen auch wasserstoffärmere, unter ihnen wahrscheinlich $C_{18}H_{24}$, die jedoch (mit Ausnahme vom oben erwähnten Reten) bisher in reiner Form nicht abgeschieden werden konnten.

Aber wenn nun auch die Verwendung von Nickel nicht die erwartete Dehydrierung herbeigeführt hat, so ist doch dadurch bewirkt worden, daß die Zersetzung der Abietinsäure sehr leicht und glatt vor sich gegangen ist. Auch ist es bemerkenswert, daß bei unseren Versuchen die Zersetzung innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen sich vollzogen hat. So z. B. gingen bei 340—350° 10 g Kolophonium restlos in 8,5 ccm Harzöl über.

[1]) Ch. Z. **24**, 1105 (1900). [2]) A. **359**, 130 (1908).

Digitized by Google

Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung sei bemerkt, daß der Kohlenwasserstoff, welchen der eine von uns[1]) durch Reduktion mit HJ von einer anderen Harzsäure, der *Dextropimarsäure*, vor längerer Zeit erhalten hat, wahrscheinlich nicht, wie damals angenommen wurde, ein Kolophendihydrür, $C_{20}H_{34}$, sondern ein *Reten-dodekahydrür*, $C_{18}H_{30}$, darstellt.

Sein relativ niedriger Siedepunkt (320—330° unkorr.) und die übrigen Eigenschaften stimmen besser mit $C_{18}H_{30}$ als mit $C_{20}H_{34}$ (bzw. $C_{19}H_{32}$). Ähnliches gilt auch von den Kohlenwasserstoffen, welche C. Liebermann[2]) und S. Haller[3]) in derselben Weise aus „Sylvin-" und „Pimarsäure" dargestellt haben. Liebermanns Kohlenwasserstoff siedete, wie derjenige von Vesterberg, bei 320—330°.

Dagegen dürfte ein Kohlenwasserstoff, angeblich $C_{20}H_{32}$, den Henry[4]) aus einer Sandarak-Harzsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, mit HJ erhalten hat, wegen seiner $d_{15}^{15} = 0{,}967$ und $n_D = 1{,}5254$ eher als ein Retenoctohydrür, $C_{18}H_{26}$, aufzufassen sein.

Wahrscheinlich haben diese Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{30}$ nahe Beziehungen zu dem *Retendodekahydrür* (aus Reten + HJ) von Liebermann und Spiegel[5]) und von Virtanen[6]) sowie zu Bamberger und Strassers[7]) *Dehydrofichtelit* (aus Fichtelit + J_2), den diese als ein Retendodekahydrür betrachten. Ob Easterfield und Bagleys[8]) *Abieten* und *Dihydroabieten* C_{18} oder C_{10} enthalten, ist nicht klar. Leider sind die Eigenschaften aller dieser Stoffe nicht so ausgeprägt (bzw. untersucht), daß ein näherer Vergleich möglich ist. Daß indessen *Fichtelit* in sehr naher Beziehung zu Reten steht, haben neuerdings L. Ruzicka, Fr. Balas und H. Schinz[9]) durch eine schöne Untersuchung sicher dargelegt.

Experimenteller Teil.

A. Destillation von Kolophonium mit Nickel-Bimsstein.

1 kg amerikanisches Kolophonium wurde mit 50 g Nickel-Bimsstein (5 g reduziertes Nickel enthaltend) aus einem großen Fraktionierkolben langsam destilliert. Es ist zweckmäßig, den Kolben mit einem oben geschlossenen Asbestzylinder zu umgeben. Das so erhaltene dunkelbraune Harzöl gab beim Fraktionieren nur sehr wenig „Leichtöl" und destillierte fast vollständig zwischen 300 und 400°, wie die folgende Tabelle näher angibt:

---

[1]) Vesterberg, B. 19, 2174 (1886).
[2]) B. 17, 1884 (1884).
[3]) B. 18, 2165 (1885).
[4]) Trans. Chem. Soc. 79, 1155 (1901).
[5]) B. 22, 780, 3369 (1889).
[6]) a. a. O.
[7]) B. 22, 3364 (1889).
[8]) Trans. Chem. Soc. 85, 1238 (1904).
[9]) Helv. Chim. Acta VI, 692 (1923).

Digitized by Google

Fraktion	Menge in ccm	Siedepunkt	d_4^{20}
0	30	Leichtöl	—
1	30	300—325°	—
2	30	325—335°	—
3	255	335—350°	0,9742
4	155	350—375°	0,9917
5	35	375—400°	—
6	10	400°	—
	Summe 545		

Fraktion 3 enthielt nur wenig sauer reagierende Körper (als Harzsäuren berechnet höchstens 4,3 Proc.). Die beiden Hauptfraktionen, 335—350° und 350—375°, wurden im Vakuum von 14—15 mm weiter fraktioniert und zwar mit folgenden Resultaten:

Fraktion	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}
1a	175—190°	0,9642	1,5360
2a	190—205°	0,9775	1,5470
3a	205—215°	—	1,5707
4a	215—230°	—	—

Aus Fraktion 4a schieden sich beim Stehen Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol scharf bei 98° schmelzen und also als *Reten* anzusehen sind. — Der Siedepunkt des Retens bei 10 mm liegt nach Virtanen bei 208—210°. An einem sehr reinen Reten haben wir bei 11 mm den Siedepunkt bei 216° gefunden.

Die Fraktionen 1a und 2a gaben Liebermanns Cholestolreaktion mit tief weinroter Farbe.

Fraktion 2a gab nach Weisser und Donath[1]) die folgenden Jodzahlen:

Zeit in Stunden	Jodzahl	Mittel
0,5	83,8	
2	170,0	
3	163,1	165
13	162,5	
Ber. für:	$C_{18}H_{26} + J_2$ 104,8	$C_{18}H_{26} + J_4$ 209,5

[1]) Ch. Z. 1914, II, 849.

Digitized by Google

Nach 2 Stunden blieben die Jodzahlen also konstant, und zwar waren sie dann genau doppelt so hoch wie nach $^1/_2$ Stunde. Das scheint dafür zu sprechen, daß ein Gemisch aus verschieden stark ungesättigten Verbindungen vorliegt.

Die Fraktionen 1a und 1b wurden bei 1 mm, unter Verwendung eines kleinen Dephlegmators, mehrmals weiter fraktioniert. Die dabei zuletzt erhaltenen Hauptfraktionen, 1b und 2b, zeigten die folgenden Konstanten (vgl. auch oben):

Frakt.	Siedepunkt 758 mm	Siedepunkt 1 mm	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D$ in Benzol
1b	323° korr.	142—148°	0,9686	1,5370	− 48,43°
2b	331° „	145—148°	0,9822	1,5474	− 53,01°

Die folgenden Mikroanalysen verdanken wir Herrn Amanuensis G. Zimmerlund.

Fraktion 1b.

Substanz mg	H_2O mg	CO_2 mg	H Proc.	C Proc.
3,963	3,82	12,96	10,79	89,19
4,745	—	15,51	—	89,15
3,862	3,73	12,68	10,81	89,19
3,624	3,51	11,86	10,85	89,23
4,091	3,93	13,37	10,76	89,13
		Mittel	10,80	89,18
	Ber. für	$C_{18}H_{26}$	10,82	89,18
	„ „	$C_{19}H_{28}$	11,00	89,00

Fraktion 2b.

Substanz mg	H_2O mg	CO_2 mg	H Proc.	C Proc.
3,506	3,35	11,53	10,69	89,69
4,783	4,54	15,68	10,62	89,41
4,699	4,43	15,41	10,55	89,44
3,910	3,67	12,82	10,50	89,39
		Mittel	10,59	89,48
	Ber. für	$C_{18}H_{24}$	10,07	89,93
	„ „	$C_{18}H_{20}$	10,82	89,18

Digitized by Google

Wie schon hervorgehoben, dürfte Fraktion 1b als *Retenoctohydrür*, $C_{18}H_{36}$, zu betrachten sein, während Fraktion 2b vielleicht ein Gemisch aus $C_{18}H_{36}$ mit $C_{18}H_{24}$ darstellt.

Ebensowenig wie Virtanens Retenhydride gibt Fraktion 1b eine Pikrinsäureverbindung.

B. Untersuchung der Reaktionsgase.

Kleine Mengen von Kolophonium bzw. Abietinsäure wurden im Fraktionierkölbchen mit Nickel-Bimsstein, teils in Luft-, teils in Kohlendioxydatmosphäre destilliert und die entstehenden Gase über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Die Kölbchen waren so klein, daß deren ursprünglicher Gasinhalt die Zusammensetzung der Reaktionsgase nicht sehr wesentlich ändern konnte. Die Erhitzung geschah in einem Bad von Woods Metall und die Zersetzungstemperatur wurde direkt in der sich zersetzenden Masse gemessen. Bei den Gasanalysen wurde CO in Kupferchlorür-Ammoniak absorbiert und CH_4 durch Kupferoxyd-Bleichromat im Quarzrohr bei Rotglut verbrannt; aus dem dabei gebildeten Kohlendioxyd wurde die Menge des Methans berechnet. Die fast vollständige *Abwesenheit von Wasserstoff* wurde konstatiert teils durch Verbrennung bei etwa 325°, teils dadurch, daß beim Verbrennen in Rotglut keine oder fast keine Volumenänderung eintrat.

Versuch 1. 10 g Kolophonium mit 0,5 g Nickel-Bimsstein in Luftatmosphäre destilliert; unterhalb 339° (korr.) gingen nur etwa 0,5 ccm Öl und 0,5 ccm Wasser über; zwischen 339° und 344° (korr.) 8,3 ccm Öl, die Destillation war damit beendet. Das Kohlendioxyd wurde im Natronkalkrohr absorbiert und gewogen. Es waren davon 135 ccm (alle Gasvolumina auf Normalzustand reduziert) entstanden. Die übrigen Gase enthielten 277 ccm CO und 233 ccm CH_4. Insgesamt wurden 816 ccm Gas gebildet. Wird das Kolophonium als Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, in Rechnung gebracht, so wurden auf 1 Mol. davon 1,1 Mol. Gas erhalten und darin fanden sich 0,18 Mol. CO_2, 0,38 Mol. CO und 0,31 Mol. CH_4.

Versuch 2. 10 g Kolophonium mit 0,55 g Nickel-Bimsstein in Kohlendioxydatmosphäre destilliert, gaben zwischen 340° und 350° (korr.): 8,5 ccm Öl und 560 ccm Gas. Die Gase enthielten: „schwere Kohlenwasserstoffe" 21,2 ccm; CO 170 ccm und CH_4 178 ccm. Berechnet wie im vorigen Falle: 0,75 Mol. Gas; 0,23 Mol. CO und 0,24 Mol. CH_4.

Versuch 3. 4 g reine Abietinsäure (Siedep. 162°; $[\alpha]_D = -78{,}3°$) gaben bei Destillation mit Nickel-Bimsstein zwischen 338° und 345° (korr.) 4 ccm Öl und 466 ccm Gas, worin nachgewiesen wurde: schwere Kohlenwasserstoffe 15 ccm; CO 94 ccm und CH_4 202 ccm. Berechnet auf 1 Mol. Abietinsäure wurden erhalten: 1,57 Mol. Gase, 0,32 Mol. CO und 0,68 Mol. CH_4.

Wir werden die Dehydrierungsversuche bei höherer Temperatur und mit anderen Katalysatoren wie auch mit anderen Harzen fortsetzen.

Digitized by Google

Über die Konstitution des sog. α-Chinochinolons.

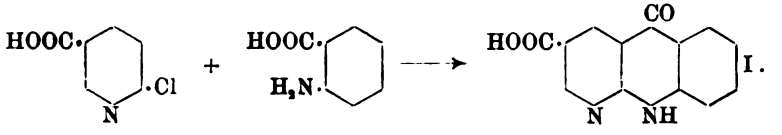
Ein Beitrag zur Tautomeriefrage des α-Amino-pyridins[1]);

von *Oskar Seide.*

[Aus dem Laborat. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule Moskau.]

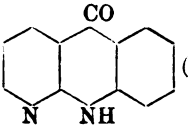
(Eingelaufen am 24. Oktober 1924.)

Durch Einwirkung von α_1-Chlor-nicotinsäure auf Anthranilsäure gewann A. Reissert[2]) mit verhältnismäßig guter Ausbeute eine Substanz, welche er als α-Chinochinolon-carbonsäure auffaßt. Die Reaktion verläuft nach Reissert gemäß der Gleichung:



I.

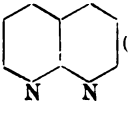
Durch Erhitzen auf höhere Temperatur spaltet die Säure (I) Kohlensäure ab und liefert das α-Chinochinolon oder ms-Keto-dihydro-chinochinolin (II)



(II).

Diese Verbindung hat Reissert nach verschiedenen Methoden vergeblich in das sauerstofffreie α-Chinochinolin, bzw. sein Chlor- oder Dihydroderivat umzuwandeln versucht.

Reissert bemerkt dazu, daß es zu jener Zeit in keinem Falle gelungen war, einen Körper darzustellen, welcher zwei normale Pyridinringe in der durch das Schema



(III)

(nach Reissert 1,8-Naphthyridin[3]) bezeichneten Lagerung enthält. Marckwald und Dettmer[4]) haben jedoch einige Jahre später, vom Mono-amid

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Chemischen Abteilung der Gesellschaft von Freunden der Naturwissenschaften in Moskau am 15. November 1923.

[2]) Arnold Reissert, B. 28, 119 (1895).

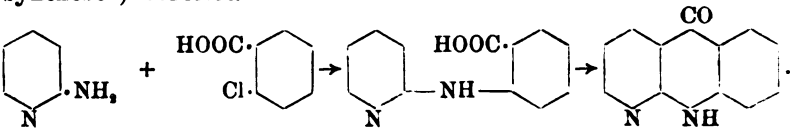
[3]) Über Nomenklatur siehe: Marckwald, A. 279, 20 (1894); Reissert, B. 26, 2137 (1893); Willgerodt, Ch. Z. 24, 311, 437 (1900).

[4]) Marckwald u. Dettmer, B. 35, 296 (1902).

Digitized by Google

der aus β-Naphthochinolin erhältlichen Phenyl-pyridin-dicarbonsäure ausgehend, durch eine Reihe übersichtlicher Reaktionen das sogenannte „Isochino-β-pyridin" gewonnen, welches als 3,4-Benzo-1,8-naphthyridin aufzufassen ist.

Da ich mich seit einiger Zeit mit Untersuchungen über die Gewinnung von 1,8-Naphthyridinderivaten befasse, habe ich es unternommen, aus dem Reissertschen „α-Chinochinolon" einfachere Abkömmlinge des 1,8-Naphthyridins darzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich das Reissertsche „α-Chinochinolon" mit guter Ausbeute durch Einwirkung von o-Chlorbenzoesäure auf α-Aminopyridin[1]) in Gegenwart von trockenem Kaliumcarbonat und Naturkupfer C analog der Ullmannschen Acridonsynthese[2]) bereitet.



(IV)

Letztere Verbindung (IV), die dem Acridon struktur-analog sein müßte, zeigt gegenüber verschiedenen Agenzien ein vom Acridon gänzlich abweichendes Verhalten: Phosphor-trichlorid und Phosphor-oxychlorid wirken selbst bei Temperaturen bis 240° kaum ein. Erst längeres Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 190° und höher verwandelt sie in ein Trichlor-Substitutionsprodukt. Bei der Destillation über Zinkstaub oder beim Kochen mit Zinkstaub in siedendem Anthracen bleibt sie entweder unverändert oder wird ganz zersetzt. Bei der Reduktion mit Zink und Säuren oder Zinn und starker Salzsäure bleibt der Körper ebenfalls unverändert. Kochen der alkoholischen Lösung des „α-Chinochinolons" mit Natriumamalgam verändert ihn nicht, auch metallisches Natrium verwandelt ihn in siedender äthylalkoholischer und amylalkoholischer Lösung nur teilweise, wobei größere Mengen Piperidin gebildet werden.

Gegen Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin ist die Verbindung indifferent, zeigt also keine Carbonylreaktionen, sogar Erwärmen mit Phenyl-hydrazin auf 100° verändert sie nicht.

---

[1]) Darstellung des α-Aminopyridins siehe: Tschitschibabin u. Seide, Ж 46, 1220; C. 1915, I, 1064.

[2]) Ullmann, Organisch-chemisches Praktikum, S. 192—194.

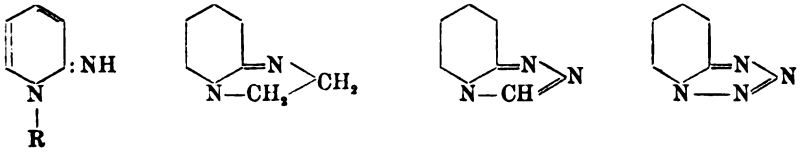
Digitized by Google

Andererseits verhält sich die als α-Chinochinolon angenommene Verbindung auch nicht wie ein Hydroxylkörper: sie löst sich zwar in Ätzlaugen und wird durch Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt, bleibt aber beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unangegriffen, desgleichen bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung. Salpetrige Säure wirkt auf den Körper nicht ein, ebensowenig reagiert er mit einer Lösung von p-Nitro-diazobenzolchlorid.

Diese merkwürdigen Eigenschaften der Verbindung, insbesondere ihre leichte Bildung, ihre leichte Löslichkeit in Ätzlaugen und Resistenz gegen Phosphorhaloïde, erweckten in mir Zweifel an der Richtigkeit der von Reissert angenommenen Struktur (II) seines Produkts.

Durch die Untersuchungen von Tschitschibabin und Mitarbeitern[1]) über die Tautomerie des α-Aminopyridins ist die Existenz von Derivaten des α-Iminopyridindihydrids von Typus V sicher bewiesen.[2]) Solche Verbindungen entstehen leicht durch Einwirkung von Alkalien auf die Jodalkylate des α-Aminopyridins. Tschitschibabin erwähnt auch in derselben Abhandlung die Möglichkeit des Vorkommens von bicyclischen α-Imino-pyridindihydridsystemen, von denen er als einfachstes Beispiel die Verbindung von der Struktur VI anführt. Die leichte Bildung von Derivaten des α-Imino-pyridindihydrids einerseits und die Bildung der bicyclischen am Py-N kondensierten Systeme VII und VIII, die Marckwald[3]) und Rudzik durch

V VI VII VIII



Einwirkung von Ameisensäure bzw. salpetriger Säure auf das α-Hydrazino-pyridin erhalten haben, führt zur Vermutung, daß

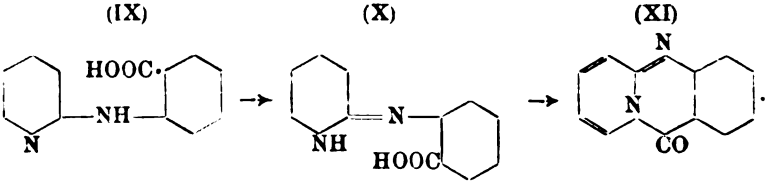
[1]) Tschitschibabin, R. A. Konowalowa u. A. A. Konowalowa, B. **54**, 814 (1921); Tschitschibabin, B. **54**, 822 (1921).

[2]) Vgl. Steinhäuser, Diepolder, J. pr. [2] **93**, 388 (1916); E. Diepolder, J. pr. [2] **106**, 41—65 (1923); C. **1924**, I, 1671.

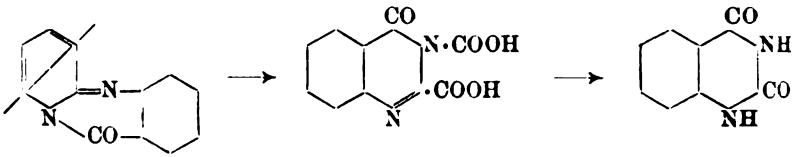
[3]) Marckwald, Rudzik, B. **36**, 1111 (1903).; Fargher, Furness, Soc. **107**, 668 (1915).

Digitized by Google

bei meiner Synthese der Ringschluß zum Stickstoffatom des Pyridinkernes hin erfolgt ist, gemäß dem Schema:[1])



Die Verbindung (XI), die als 2,3-Dihydrobenz-chinazolon-4 bezeichnet werde, ließ sich mit Permanganat zu dem beständigen 2,4-Dioxy-chinazolin[2]) abbauen:



Damit ist gezeigt, daß die Reissertsche Verbindung die Struktur eines Chinazolinkörpers und nicht die eines 1,8-Naphthyridinderivates besitzt.

Es wurde schon erwähnt, daß die Verbindung XI sich sehr leicht in Ätzlaugen löst und daraus durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Diese Eigenschaft, die auf den ersten Blick mit der Formel XI nicht vereinbar zu sein scheint, wird durch die leicht stattfindende Ringöffnung des Pyrimidinkernes erklärt. Ich konnte den Beweis erbringen, daß bei der Einwirkung von Alkalien die Substanz in der Tat Ringöffnung erleidet und daß sich dabei das Natrium- bzw. Kaliumsalz der α-Pyridyl-anthranilsäure (IX) bilden, welche isoliert wurden. Das analog dargestellte Bariumsalz spaltete, mit überschüssigem Bariumhydroxyd erhitzt, Kohlensäure ab und ging fast quantitativ in α-Anilino-pyridin, $C_5H_4N.NH.C_6H_5$, über.

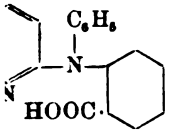
Die freie α-Pyridyl-anthranilsäure zu isolieren, ist mir nicht gelungen — sie erleidet leicht Ringschluß. Versucht man sie aus der alkalischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von verdünnten Säuren in der Kälte in Freiheit zu setzen, so gewinnt man anstatt der freien Säure Salze des Chinazolons. Der Ring-

[1]) Vgl. Tschitschibabin, B. 57, 1168 (1924).

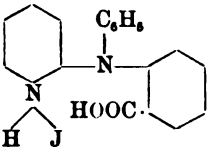
[2]) Bischler, Lang, B. 28, 280 (1895); Busch, J. pr. [2] 51, 126 (1895); Niementowski, B. 29. 1356 (1896).

Digitized by Google

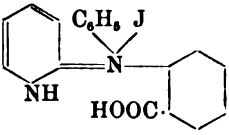
schluß wird sogar schon durch Kohlensäure bewirkt. Solch leichte Ringöffnung und Ringschluß sind recht merkwürdig. Wie leicht der Ringschluß in diesem Falle eintreten kann, beweist die Einwirkung von Säuren auf das Natriumsalz der α-Pyridyl-phenyl-anthranilsäure (XII). Kocht man nämlich das Natriumsalz der α-Pyridyl-anthranilsäure mit Jodbenzol unter Zusatz von Kupferpulver und versucht die sich gebildete Phenyl-α-pyridyl-anthranilsäure durch Mineralsäuren auszuscheiden, so erhält man anstatt der substituierten Anthranilsäure das Jodphenylat des Dihydrobenz-chinazolons (XV). Die Reaktion, die recht glatt verläuft, kann so gedeutet werden, daß die Säure XII über das Salz XIII sich in das Salz der Imino-pyridin-dihydrid-Form XIV umlagert, ähnlich, wie es Tschitschibabin für die Jodalkylate des α-Amino-pyridins annimmt[1]), worauf Wasserabspaltung zwischen Carboxylgruppe und dem am Stickstoffatom sich befindenden Wasserstoff, unter Ringschluß und Bildung der Verbindung XV, stattfindet.



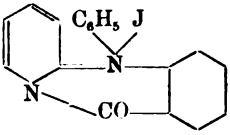
XII



XIII



XIV



XV

Die Struktur von XV wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung bewiesen; sie führte zum 1-Phenyl-2,4-dioxo-chinazolin-tetrahydrid, das mit einem synthetischen Präparate verglichen und als identisch befunden wurde. Das Jodphenylat (XV) wurde auch durch Einwirkung von o-jodbenzoësaurem Kalium auf α-Pyridyl-phenyl-amin gewonnen. Beide Bildungsweisen des Jodphenylats (XV) berechtigen zur Annahme, daß das Natriumsalz der Pyridyl-anthranilsäure wie auch das α-Pyridyl-phenyl-amin in der normalen „aromatischen" Form reagieren[2]) und sich erst beim Ringschluß in die Iminoform umlagern. Würden die Pyridyl-anthranil-säure und das α-Anilino-pyridin als Iminoverbindungen in Reaktion treten, so wäre die bewiesene Art des Ringschlusses nicht möglich.

[1]) Vgl. Tschitschibabin, B. **54**, 818 (1921).

[2]) Vgl. Diepolder, J. pr. [2] **106**, 41—65 (1923); Frances Mary Hamer, C. **1924**, II, 845.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2,3-Dihydrobenz-chinazolon-4.

20 g o-Chlorbenzoësäure und 40 g α-Amino-pyridin wurden in einem Rundkolben zusammengeschmolzen, in die Schmelze 20 g feinst gepulvertes Kaliumcarbonat und 0,1 g Naturkupfer C eingetragen und während 2 Stunden im Ölbade bei 190—195° erhitzt. Die Masse schäumt anfangs. Nach 2 Stunden wurde die Reaktionsmasse abgekühlt, wobei sie zu einem dunkelgefärbten Kuchen erstarrte. Dieser wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit dem 3-fachen Volumen 95-proc. Alkohol versetzt und das ausgeschiedene salzsaure Salz der Base samt Kaliumchlorid abfiltriert und aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Zur Gewinnung der freien Base wurde das salzsaure Salz in heißem Wasser aufgelöst und durch Zusatz von Ammoniak die Base als voluminöse hellgelbe Masse ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde letztere aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 211°, die sich sehr leicht in Chloroform und heißem Benzol lösen, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Ligroïn und schwer in Wasser löslich sind. Ausbeute 18,5 bis 19 g oder etwa 75 Proc. der theoretischen.

7,206 mg Subst.: 19,344 mg CO_2, 2,685 mg H_2O. — 8,000 mg Subst.: 1 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{12}H_8ON_2$	Ber. C 73,43	H 4,11	N 14,20
	Gef. „ 73,21	„ 4,17	„ 14,00.

Das *Hydrochlorid* der Base bildet aus wäßrigem Alkohol krystallisiert schöne hellgelbe, glänzende Nadeln, die bei 293° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser zu blau fluorescierenden Lösungen, in Alkohol ist es schwer löslich.

0,1500 g Subst.: 0,0910 g AgCl.

$C_{12}H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 15,25 Gef. Cl 15,02.

Das *Pikrat* bildet aus Aceton krystallisiert gelbe, glänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 238°.

4,429 mg Subst.: 0,642 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{12}H_8ON_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ Ber. N 16,48 Gef. N 16,61.

Digitized by Google

Das *Platindoppelsalz* scheidet sich als schwerlöslicher, orangefarbener Niederschlag auf Zusatz von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base aus. Es krystallisiert aus Wasser in orangefarbenen, glänzenden rhombischen Platten und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 248°.

5,810 mg, 0,1500 g Subst.: 1,341 mg, 0,0349 g Pt.

$(C_{12}H_8ON_2.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$	Ber. Pt 23,30	H_2O 4,30
	Gef. „ 23,07, 23,26	„ 4,20.

Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 130—140°.[1])

Oxydation.

4 g des Chinazolinkörpers wurden in einer Mischung von 7 ccm Schwefelsäure (D. 1,84) und 300 ccm Wasser bei 50° gelöst und allmählich mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser versetzt. Die Permanganatlösung entfärbt sich anfangs sehr schnell und es entwickelt sich Kohlendioxyd. Nach kurzer Zeit bemerkt man in der Flüssigkeit glänzende Krystalle, die mit ausgeschiedenem Mangansuperoxyd vermischt sind. Der Zusatz von Kaliumpermanganatlösung wurde bis zur bleibenden Rotfärbung der Lösung fortgesetzt, die Flüssigkeit aufgekocht und das sich ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht. Es hinterbleibt ein weißer Niederschlag, der filtriert und aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert wurde; lange, stark glänzende, weiße Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leicht in verdünnten Ätzlaugen, aus denen die Verbindung durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Die alkalische sowie die konz.-schwefelsaure Lösung zeigten eine schwache blaue Fluorescenz. Der Schmelzpunkt lag bei 341° oder 356° (korr.). Die Verbindung erwies sich als 2,4-Dioxychinazolin.[2])

5,780 mg Subst.: 12,520 mg CO_2, 2,024 mg H_2O. — 5,245 mg Subst.: 0,815 ccm N (20°, 746 mm).

$C_8H_6O_2N_2$	Ber. C 59,00	H 3,72	N 17,29
	Gef. „ 59,13	„ 3,92	„ 17,35.

Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf das 2,3-Dihydrobenz-chinazolon.

5 g Chinazolon wurden mit 12,5 g Phosphor-pentachlorid und 20 ccm Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr während 6 Stunden bei 180—190°

[1]) Das Reissertsche Chloroplatinat ist wasserfrei. Siehe Reissert B. 28, 127 (1895).

[2]) Vgl. V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch. II. Bd., 3. Teil, S. 1241.

Digitized by Google

erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck. Der Rohrinhalt war stark verharzt und wurde mit Eiswasser zersetzt. Nach starkem Verdünnen mit Wasser hinterblieben 3,5 g einer grünlich-gelben Masse, die zuerst aus Benzol und darauf aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde; graue Nadeln, die in Wasser und Alkohol unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln mäßig löslich sind. In Säuren und Alkalien ist die Substanz unlöslich. Sie schmilzt bei 328°. Der Analyse nach stellt die Substanz ein Tri-chlorderivat des 2,3-Dihydrobenz-chinazolons dar und ist wahrscheinlich durch chlorierende Wirkung des dissoziierten Phosphorpentachlorids entstanden.

6,023 mg Subst.: 10,662 mg CO_2, 0,845 mg H_2O. — 10,121 mg Subst.: 0,858 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{13}H_5ON_2Cl_3$	Ber. C 48,24	H 1,58	N 9,36
	Gef. „ 48,28	„ 1,56	„ 9,43

Außer dieser Verbindung wurde eine kleine Menge eines in gelben Nadeln krystallisierenden chlorhaltigen Produktes erhalten, die näher nicht untersucht wurde. Aus dem wäßrigen Filtrat wurde durch Ammoniakzusatz etwa 1 g unangegriffener Ausgangskörper zurückgewonnen.

Einwirkung von Brom.

3 g Dihydrobenz-chinazolon wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung unter Kühlung 1,5 ccm Brom langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und schied ein rotes Öl — wahrscheinlich ein Bromadditionsprodukt — ab. Nach einstündigem Stehen wurde die Masse auf 50° erhitzt, wobei das rote Öl allmählich erstarrte und sich in ein dunkelgefärbtes Pulver verwandelte. Nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser, wurde die ausgeschiedene Masse filtriert, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Salzsäure digeriert. Zur Gewinnung der bromierten Base wurde die salzsaure Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und die Bromverbindung als gelbgefärbte, aus kleinen Nadeln bestehende, voluminöse Masse ausgefällt. Sie ist in Chloroform und Benzol leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und Ligroïn. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzp. 162°. Die Substanz zeigt basische Eigenschaften, sie bildet mit Mineralsäuren blau fluorescierende Lösungen, aus denen sie sich beim Verdünnen mit Wasser abscheidet.

8,120 mg Subst.: 15,620 mg CO_2, 1,778 mg H_2O. — 7,632 mg Subst.: 0,732 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{13}H_7ON_2Br$	Ber. C 52,37	H 2,56	N 10,19
	Gef. „ 52,46	„ 2,45	„ 10,52.

Die Verbindung ist bromiertes 2,3-Dihydrobenz-chinazolon und enthält das Bromatom im Benzolkern, wie dies die Oxydation des Körpers beweist. Eine Addition von Brom an die konjugierte Doppelbindung des dihydrierten Pyridinkernes findet nicht statt.

Oxydation. 0,2 g des bromierten Chinazolinkörpers wurden in der Lösung von 0,5 ccm Schwefelsäure (D. 1,84) und 50 ccm Wasser mit 0,7 g

Digitized by Google

Kaliumpermanganat in 70 ccm Wasser gelöst, wie die bromfreie Verbindung bei Zimmertemperatur oxydiert; die Reaktion verläuft hier langsamer. Zu Ende wurde auf 70° erwärmt und dann wie oben verfahren.

Das schwer lösliche bromhaltige Reaktionsprodukt krystallisiert aus Eisessig in kleinen weißen Nadeln und schmilzt bei 227° unter Zersetzung. Der Analyse nach ist die Substanz ein monobromiertes 4-Oxy-chinazolin.

7,568 mg Subst.: 11,805 mg CO_2, 1,652 mg H_2O. — 8,343 mg Subst.: 13,030 mg CO_2, 1,520 mg H_2O.

$C_8H_5ON_2Br$	Ber. C 42,67	H 2,24	
	Gef. „ 42,54, 42,60	„ 2,44, 2,04.	

Einwirkung von Jodmethyl auf 2,3-Dihydrobenz-chinazolon.

4,5 g Chinazolon wurden mit 10 g Jodmethyl und 20 ccm Methylalkohol im Rohr während 3 Stunden bei 130° und darauf noch eine Stunde bei 160° erhitzt. Es resultierte eine gefärbte krystallinische Masse, die aus wäßrigem Alkohol zweimal umkrystallisiert wurde. Das Jodmethylat krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind. Die Verbindung ist das 1,1-Jodmethylat.

6,663 mg Subst.: 11,190 mg CO_2, 1,820 mg H_2O. — 0,1295 g Subst.: 0,0900 g AgJ.

$C_{18}H_{11}ON_2J$	Ber. C 46,15	H 3,28	J 37,55
	Gef. „ 45,80	„ 3,06	„ 37,76.

Erhitzt man das Chinazolon mit frisch destilliertem Methylsulfat und gießt das Reaktionsgemisch in wäßrige Kaliumjodidlösung, so gewinnt man mit guter Ausbeute dasselbe Monojodmethylat. Die Bildung eines Dijodmethylats findet nicht statt.

Spaltung des Jodmethylates. Erhitzt man 1,1 g des Jodmethylates im Vakuum bei 270—290°, so schmilzt es und spaltet Jodmethyl ab. Letzteres wurde durch Silbernitratlösuug geleitet und schied darin 0,65 g Silberjodid ab. In den Kolbenhals sublimierten 0,5 g gelbe Nadeln des Chinazolons vom Schmelzp. 211°.

Oxydation des Jodmethylates. Es wurden 0,68 g Jodmethylat in 250 ccm Wasser und 3 ccm Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser, wie beschrieben, oxydiert. Das erhaltene Reaktionsprodukt, farblose Nadeln, wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 264—265°. Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, sie löst sich in Ätzalkalien, nicht aber in Sodalösung. Durch Vergleich mit einem syn-

Digitized by Google

thetischen Präparate[1]) erwies sich die Verbindung als *1-Methyl-2,4-dioxo-chinazolin-tetrahydrid.*

4,950 mg Subst.: 0,706 ccm N (24°, 753 mm).

$C_9H_8O_2N_2$ Ber. N 15,91 Gef. N 15,75.

Einwirkung der Alkalien auf 2,3-Dihydrobenz-chinazolon.

0,5 g metallisches Natrium wurden in 10 ccm 95-proc. Alkohol gelöst und in die warme Lösung 2 g des Chinazolons eingetragen. Nach dem Erkalten krystallisiert das Natriumsalz der α-Pyridylanthranilsäure in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln aus. Letztere lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und werden durch Säuren in die Salze des Ausgangs-Körpers zurückverwandelt.

0,1956 g Subst.: 0,0546 g Na_2SO_4, 0,0140 g H_2O.

$C_{11}H_9O_2N_2Na.H_2O$ Ber. N 9,05 H_2O 7,09
Gef. „ 9,04 „ 7,16.

Spaltung des Bariumsalzes der α-Pyridyl-anthranilsäure.

2 g Chinazolon wurden in einer Porzellanschale in einer kochenden Lösung von 4 g Bariumhydroxyd in 50 ccm Wasser gelöst. Das Ganze wurde mit weiteren 4 g Ätzbaryt zur Trockne eingedampft und der gepulverte Rückstand im Verbrennungsrohr erhitzt. Im kalten Rohrteil kondensierte sich Wasser und ein Öl, das bald erstarrte. Letzteres wurde mit verdünnter Salzsäure herausgelöst, die Lösung filtriert, stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers wurden 0,7 g einer bei etwa 290° siedenden Substanz erhalten, die aus 70-proc. Alkohol in glänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzp. 108° krystallisierte und mit einem nach Tschitschibabin[2]) bereiteten Präparat von α-Anilinopyridin identisch war.

1,1-Jod-phenylat des Chinazolons.

In eine Lösung von 1,2 g metallischem Natrium in 15 ccm Alkohol wurden 5 g Chinazolon eingetragen, aufgekocht und im Vakuum zur Trockne eingedampft. In den Kolben wurden 30 g Jodbenzol und etwas Naturkupfer C gegeben und das Gemisch während 4 Stunden zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Jodbenzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand von etwas Kupferpulver ab-

[1]) Darüber werde ich speziell berichten.

[2]) Tschitschibabin, Ж. 50, 497; C. 1923, III. 1021. — Vgl. O. Fischer, B. 32, 1303 (1899); B. 35, 3675 (1902).

Digitized by Google

filtriert. Das angesäuerte Filtrat scheidet nach einiger Zeit gelbgefärbte federartige Krystalle ab, die aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Verbindung scheidet sich in kleinen, wohlausgebildeten dunkelbraunen Prismen ab, die in Alkohol und kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leichter löslich sind und bei 365° schmelzen.

8,031 mg Subst.: 15,970 mg CO_2, 2,476 mg H_2O. — 7,684 mg Subst.: 0,516 ccm N (24°, 749 mm). — 0,1462 g Subst.: 0,0862 g AgJ.

$C_{16}H_9ON_2J$	Ber. C 54,00	H 3,28	N 7,00	J 31,73
	Gef. „ 54,23	„ 3,45	„ 7,26	„ 31,87.

Dieselbe Verbindung war auch durch Einwirkung von o-Jodbenzoësäure auf α-Anilino-pyridin erhalten worden. Gleiche Teile o-Jodbenzoësäure und α-Anilinopyridin wurden in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupferbronze während 4 Stunden bei 210—220° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure digeriert, das ungelöst Gebliebene abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Man gewinnt dunkelbraune Krystalle, die mit der eben beschriebenen Substanz identisch sind.

Oxydation des Jodphenylates.

0,44 g wurden in 200 ccm 2-proc. Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 1,2 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser, wie mehrfach ausgeführt, oxydiert. Das aus Alkohol in flachen, stark glänzenden, etwas grauen Nadeln krystallisierende Produkt vom Schmelzp. 295—296° war in Alkalien löslich, aus seiner Lösung durch CO_2 wieder fällbar und wurde mit synthetisch[1]) gewonnenem 1-Phenyl-2,4-dioxochinazolin-tetrahydrid identisch befunden. Ausbeute 0,1 g.

8,950 mg Subst.: 0,949 ccm N (24°, 751 mm).

Ber. N 11,77 Gef. N 11,66.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. A. E. Tschitschibabin, gestatte ich mir für sein reges Interesse und großes Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit auch an dieser Stelle ergebenst zu danken.

[1]) Darüber werde ich besonders berichten.

Digitized by Google

Zur Frage der Umwandlung von Campher in Fenchon.

Entgegnung zu den Ausführungen von S. Nametkin[1]);

von *L. Ruzicka.*

(Eingelaufen am 15. September 1924.)

S. Nametkin[2]) beschrieb in diesen Annalen eine Umwandlung von Campher in Fenchon, ohne zu erwähnen, daß die gleiche Reaktionsreihe von mir schon vor mehreren Jahren[3]) aufgeklärt wurde. Da ich mir zur Wahrung meiner Priorität erlaubte, auf diesen Umstand hinzuweisen[4]), hebt nun S. Nametkin[1]) hervor, er hätte die Untersuchung fast gleichzeitig mit mir und zwar im russischen Journal[5]) veröffentlicht. Inzwischen ist nun im Zentralblatt[6]) das Referat dieser Arbeit erschienen, worin die Wasserabspaltung aus Methylborneol und Methylfenchylalkohol beschrieben wird. Die dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffe werden von Nametkin als identisch erklärt, aber die für die Konstitutionsfeststellung derselben allein maßgebende Oxydation zu Fenchon wird mit keinem Worte erwähnt und findet sich erst in der Annalenarbeit[2]) Nametkins vor. Ein Prioritätsstreit in diesem Falle ist sicherlich „wenig ersprießlich", da bei der klaren Sachlage ein solcher überhaupt nicht möglich ist.

Auf die anderen Bemerkungen Nametkins, besonders die Meinung, daß es ihm nicht nötig schien, meine Arbeit zitieren zu müssen, näher einzugehen, wäre ohne sachliches Interesse und soll daher unterbleiben.

---

[1]) A. **438**, 202 (1924).
[2]) A. **432**, 207 (1923).
[3]) Helv. **1**, 110 (1918).
[4]) A. **434**, 217 (1923).
[5]) Ж. **50**, 254 (1918); **51**, 139 (1919).
[6]) C. **1923**, III, 1014.

Berichtigungen.

Band 436, Seite 211, Zeile 20 von unten ist zu streichen:
p-Methyl-mercapto-benzoesäure p-CH_3.S.C_6H_4COOH,

Band 440, Seite 34, Zeile 7 von oben lies:
Wasserdampf statt Wasserstoff.

Band 440, Seite 202, Zeile 7 von oben lies:
(etwa 5 Proc.) statt (55 Proc.).

(Geschlossen den 12. Dezember 1924.)

Digitized by Google

Register

über

Band 437, 438, 439 und 440.

Sachregister.

Acetessig-anilid, Bülow u. King **439**, 211.
Äthanderivate, sechsfach substituiert, Ziegler u. Schnell **437**, 227.
Aldole, Polymerisation, Bergmann u. Kann **438**, 278.
Alkylmagnesium-halogenide, Verb. mit Carbonylkörpern, Hess u. Wustrow **437**, 256.
Amino-dioxy-valeriansäure, Traube u. Fischer **440**, 167.
Aminoketone, aromat., Molekülverb., Pfeiffer **440**, 265.
Aminosäuren, oxydativ. Abbau, Wieland u. Bergel **439**, 196.
Anthranile, Konstit. v. Auwers **437**, 63.
Arecolon, Wohl u. Prill **440**, 139.
Atromentin, Kögl **440**, 19.
Azo-dicarbonester, Addit. von Alkoholen, Diels u. Wulff **437**, 309.
Beryllate, innerkomplexe, Rosenheim u. Lehmann **440**, 153.
Brückenringe, sterische Hinderung, Bredt **437**, 1.
Camphenilanreihe, Nametkin **438**, 185.
Campher, aus Fenchon, Ruzicka **440**, 322.
Carbonylverbindungen. katalyt. Hydrierung, Straus u. Grindel **439**, 276.
Catechine, raumisomere, Freudenberg u. Purrmann **437**, 274.
Cellulose, Bestg. des Reduktionsvermögens, Weltzien u. Nakamura **440**, 290.
Chinhydrone, Pfeiffer **440**, 241.
Chinochinolon, Seide **440**, 311.
Chloraceton-dinitrophenylhydrazon, Bülow und Seidel **439**, 48.
Chlor-phenanthroxyl, Goldschmidt u. Steigerwald **438**, 202.
Chromanone, v. Auwers **439**, 132.
Colchicin, Windaus **439**, 59.
Cumaranone, v. Auwers **439**, 132.
Diäthylarsinderivate, Wigren **437**, 285.
Dikresotide, R. Anschütz **439**, 8.
Dimethoxy-phenylpyrazolin, Freudenberg u. Fikentscher **440**, 36.
Diosphenole, Wallach **437**, 148.
Dipren, Aschan **439**, 221.
Dipyrrylläthan, Deriv., Fischer u. Scheyer **439**, 185.
Disaccharid-Glucosid, Helferich u. Becker **440**, 1.
Disalicylide, R. Anschütz **439**, 1.
Dissoziationswärme, von O_2 und N_2, Eucken **440**, 111.
Disulfide, Spaltg., Fromm, Brück, Runkel u. Mayer **437**, 106.

Digitized by Google

Emanierungsvermögen, fein verteilt. Niederschl. Hahn **440**, 121.
Grignard-Reagens, reduz. Wirkung von, Hess u. Wustrow **437**, 256.
Guanidin, peralkyl., Lecher u. Graf **438**, 154.
Hamameli-tannin, Freudenberg u. Blümmel **440**, 45.
Harze, Vesterberg **440**, 305.
Hydrazyle, Goldschmidt **437**, 194.
Hydrierung, katalyt. durch Platin, Bodenstein **440**, 177.
—— —— —— ——, Straus u. Grindel **439**, 276.
Indazol, Acylderiv., v. Auwers u. Allardt **438**, 1.
——e, Konstit., v. Auwers **437**, 63.
Isobornylan, Nametkin **440**, 60.
Kautschuk, kryst., Pummerer u. Koch **438**, 294.
Kohlensuboxyd, Diels, Beckmann u. Tönnies, **439**, 76.
Komplexverbindungen, von Cr u. Co, Meisenheimer **438**, 217.
Kondensation, intracycl. von Ketonen mit aromat. Aldehyden, Wallach **437**, 187.
Lösungsmittel, Einfluß von auf Gleichgew. von dissoz. Stoffen, Dimroth u. Bamberger **438**, 67.
Lösungsmittel, Einfluß von auf Gleichgew. von Isomeren, Dimroth **438**, 58.
Methylamino-pipecolin, Wohl u. Prill **440**, 139.
Methylmorphimethin, Speyer u. Koulen **438**, 34.
Osmiumtetroxyd, v. Wartenberg, **440**, 97.
Oxonium-perchlorat, Volmer **440**, 200.
Oxy-hydrindone, v. Auwers **439**, 132.
Phenolcarbonsäuren, Reakt. mit Phosphorchloriden, L. Anschütz **439**, 265.
Phloroglucin-dicarbonsäureester, Leuchs u. Dziengl **440**, 149.
Phyllopyrrol-carbonsäure, Synth., Fischer u. Nenitzescu **439**, 175.
Phytosterine, Vesterberg **440**, 305.
Pilzfarbstoffe, Kögl **440**, 19.
Pyrazol-aldehyde, Rojahn u. Seitz **437**, 297.
Pyrazole, Konstit., v. Auwers **437**, 63.
Pyrazoline, isom. C-substitut., Freudenberg u. Stoll, **440**, 38.
Pyridin-arylimine, Schneider, **438**, 115.
Pyrrole, Einwirk. von Halogen, Fischer u. Scheyer, **439**, 185.
Pyryliumverb., arylierte, Dilthey u. Floret **440**, 89.
——, Reakt. mit Phenylhydrazin, Schneider **438**, 147.
Röntgenspektroskopie, als quantit. analyt. Methode, Günther u. Wilcke **440**, 203.
Rotationsdispersion, anomale bei Ketonen, Rupe u. Kopp **440**, 215.
Sauerstoff, einwertiger, Goldschmidt u. Steigerwald **438**, 202.
Siedepunkte, von stereoisom., Modifik., Wallach **437**, 190.
Spektrochemie, von heterocycl. Verbdgen., v. Auwers u. Kohlhaas **437**, 36.
Stilbendiolkalium, Scheuing u. Hensle **440**, 72.
Substitutionsvorgänge, ihr Mechanism., Fries u. Engel **439**, 232.
Terpene, Vesterberg, **440**, 305.
Tetrachlor- und -brom-triketo-tetrahydrobenzol, Zincke u. Weishaupt **437**, 86.

Digitized by Google

Thioharnstoff, Konstit., Lecher u. Heuck **438**, 169.
Thiophen-isologes des Atropins, Steinkopf u. Wolfram **437**, 22.
—— — Cocains, Steinkopf u. Ohse **437**, 14.
Thiuroniumsalze, Lecher u. Heuck **438**, 169.
Triazole, Synth., Fromm, Brück, Runkel u. Mayer **437**, 106.
Trioxy-zimtsäure, Rosenmund u. Boehm **437**, 125.
Tripyrrylmethane, Fischer u. Heyse **439**, 246.
Uran, Sulfate des 4-wert., Meyer u. Nachod, **440**, 186.
Verbenon, Wienhaus u. Schumm **439**, 20.
Wasserstoffpersulfide, v. Deines **440**, 213.
Zimtsäure-Synthese, nach Knoevenagel, Mechan., Rosenmund u. Boehm **437**, 125.
Zinnhalogenide, Anlagergsverb. v., Hieber **439**, 97.

Autorenregister.

Allard, H.-G. siehe v. Auwers.
Anschütz, L. **439**, 265.
Anschütz, R. **439**, 8.
Anschütz, R. und K. Riepenkröger **439**, 1.
Aschan, O. **439**, 221.
Auwers, K. v. **437**, 63; **439**, 132.
Auwers, K. v. und H.-G. Allard **438**, 1.
Auwers, K. v. und W. Kohlhaas **437**, 36.
Bamberger, C. siehe Dimroth.
Becker, J. siehe Helferich.
Beckmann, R. siehe Diels.
Bergel, F. siehe Wieland.
Bergmann, M. und E. Kann **438**, 278.
Blümmel, F. siehe Freudenberg.
Bodenstein, M. **440**, 177.
Boehm, Th. siehe Rosenmund.
Bredt, J. **437**, 1.
Brück, L. siehe Fromm.
Bülow, C. und E. King **439**, 211.
Bülow, C. und F. Seidel **439**, 48.
Deines, O. v. **440**, 213.
Diels, O., R. Beckmann und G. Tönnies **439**, 76.
Diels, O. und C. Wulff, **437**, 309.
Dilthey, W. und E. Floret **440**, 89.
Dimroth, O. **438**, 58.
Dimroth, O. und C. Bamberger, **438**, 67.
Dziengl, K. siehe Leuchs.
Engel, H. siehe Fries.
Eucken, A. **440**, 111.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Fischer, W. siehe Traube.
Fischer, H. und M. Heyse **439**, 246.
Fischer H. und C. Nenitzescu **439**, 175.
Fischer, H. und H. Scheyer **439**, 185.
Floret, E. siehe Dilthey.
Freudenberg, K. und L. Purrmann **437**, 274.
Freudenberg, K. und H. Fikentscher **440**, 36.
Freudenberg, K. und W. Stoll **440**, 38.
Freudenberg, K. u. F. Blümmel, **440**, 45.
Fries, K. und H. Engel **439**, 232.
Fromm, E., L. Brück, R. Runkel und E. Mayer **437**, 106.
Goldschmidt, St. **437**, 194.
Goldschmidt, St. u. Chr. Steigerwald **438**, 202.
Graf, F. siehe Lecher.

Digitized by Google

Grindel H. siehe Straus.
Günther, P. und G. Wilcke **440**, 203.
Hahn, O. **440**, 121.
Helferich, B. und J. Becker **440**, 1.
Hensle, A. siehe Scheuing.
Hess, K. und W. Wustrow **437**, 256.
Heuck, C. siehe Lecher.
Heyse, M. siehe Fischer.
Hieber W. **439**, 97.
Kann, E. siehe Bergmann.
King, E. siehe Bülow.
Koch, E. siehe Pummerer.
Kögl, F. und J. J. Postowsky **440**, 19.
Kohlhaas, W. siehe v. Auwers.
Koulen, K. siehe Speyer.
Lecher, H. und F. Graf **438**, 154.
Lecher, H. und C. Heuck **438**, 169.
Lehmann, F. siehe Rosenheim.
Leuchs, H. und K. Dziengl **440**, 149.
Mayer, E. siehe Fromm.
Meisenheimer, J. **438**, 217.
Meyer, R. J. und H. Nachod **440**, 186.
Müller, W. siehe Schneider.
Nachod, H. siehe Meyer.
Nakamura, K. siehe Weltzien.
Nametkin, S. **438**, 185; **440**, 60.
Nenitzescu, C. siehe Fischer.
Ohse, W. siehe Steinkopf.
Pfeiffer, P. **440**, 241, 265.
Postowsky, J. J. siehe Kögl.
Prill, A. siehe Wohl.
Pummerer, R. und A. Koch **438**, 294.
Purrmann, L. siehe Freudenberg.
Riepenkröger, K. siehe Anschütz.
Rojahn, C. A. und A. Seitz **437**, 297.
Rosenheim, A. und F. Lehmann **440**, 153.
Rosenmund, K. W. u. Th. Boehm **437**, 125.
Runkel, R. siehe Fromm.
Rupe, H. **440**, 215.
Ruzicka, L. **440**, 222.
Scheuing, G. und A. Hensle **440**, 72.
Scheyer, H. siehe Fischer.
Schneider, W. **438**, 115.
Schneider, W. und W. Müller **438**, 147.
Schnell, B. siehe Ziegler.
Schumm, P. siehe Wienhaus.
Seide, O. **440**, 311.
Seidel, F. siehe Bülow.
Seitz, A. siehe Rojahn.
Speyer, E. und K. Koulen **438**, 34.
Steigerwald, Chr. siehe Goldschmidt.
Stoll, W. siehe Freudenberg.
Straus, F. und H. Grindel **439**, 276.
Steinkopf, W. u. W. Ohse **437**, 14.
Steinkopf, W. und A. Wolfram **437**, 22.
Tönnies, G. siehe Diels.
Traube, W. und W. Fischer **440**, 167.
Vesterberg, K. A. **440**, 305.
Volmer, M. **440**, 200.
Wallach, O. **437**, 148, 187, 190.
Wartenber, H. v. **440**, 97.
Weltzien, W. und K. Nakamura **440**, 290.
Weishaupt, E. siehe Zincke.
Wieland, H. und F. Bergel **439**, 196.
Wienhaus, H. und P. Schumm **439**, 20.
Wigren, N. I. **437**, 285.
Wilcke, G. siehe Günther.
Windaus, A. **439**, 59.
Wohl, A. und A. Prill **440**, 139.
Wolfram, A. siehe Steinkopf.
Wulff, C. siehe Diels.
Wustrow, W. siehe Hess.
Ziegler K. und B. Schnell **437**, 227.
Zincke, Th. und E. Weishaupt **437**, 86.

1828330

Digitized by Google